

Rafaela Iora Stock

Síntese de (*E*)-4-(Nitroestiril)Fenóis Substituídos, de Fenóis Precusores da Merocianina de Brooker e de seus Derivados para Aplicações como Sondas Pericrômicas no Estudo da Polaridade do Meio e no Planejamento de Sistemas Poliméricos Funcionalizados para a Detecção de Espécies Aniônicas

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

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Stock, Rafaela Iora

Síntese de (E)-4-(Nitroestiril)Fenóis Substituídos,
de Fenóis Precursores da Merocianina de Brooker e de
seus Derivados para Aplicações como Sondas
Pericrômicas no Estudo da Polaridade do Meio e no
Planejamento de Sistemas Poliméricos
Funcionalizados para a Detecção de Espécies Aniônicas
/ Rafaela Iora Stock ; orientador, Vanderlei
Gageiro Machado, 2018.

261 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,
2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. Química supramolecular. 3.
Solvatocromismo. 4. Dispositivos ópticos. 5. Detecção
de ânions. I. Machado, Vanderlei Gageiro. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

Rafaela Iora Stock

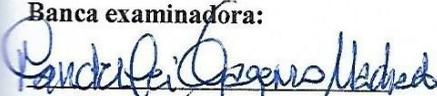
**SÍNTESE DE (E)-4-(NITROESTIRIL)FENÓIS SUBSTITUÍDOS,
DE FENÓIS PRECURSORES DA MEROCIANINA DE BROOKER
E DE SEUS DERIVADOS PARA APLICAÇÕES COMO SONDAS
PERICRÔMICAS NO ESTUDO DA POLARIDADE DO MEIO E
NO PLANEJAMENTO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
FUNCIONALIZADOS PARA A DETECÇÃO DE ESPÉCIES
ANIÔNICAS**

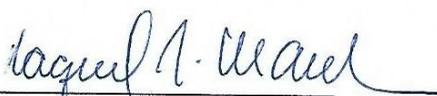
Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em
Química e aprovada em sua forma geral pelo Programa de Pós-Graduação
em Química

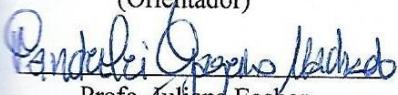
Florianópolis, 22 de março de 2018.

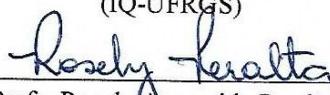

Prof. Vanderlei Gageiro Machado
(Coordenador do Curso)

Banca examinadora:

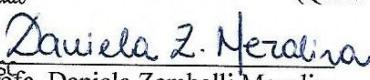

Prof. Vanderlei Gageiro Machado
(Orientador)


Prof. Raquel Santos Mauler
(IQ-UFRGS)


Prof. Juliana Ecoher


Prof. Rosely Aparecida Peralta
(QMC-UFSC)

Prof. Vanderlei Gageiro Machado
(FSC-UFSC)
Coordenador


Prof. Daniela Zambelli Mezalira
(QMC-UFSC)

Dedico esta Tese aos meus pais José Luiz (in memoriam) e Inês

AGRADECIMENTOS

Desenvolver um trabalho de tese de doutorado não é uma tarefa fácil. Exige do aluno muita dedicação e esforço, envolvendo horas de estudo, finais de semana e feriados dentro do laboratório, noites mal dormidas além de não estar presente na maioria dos eventos familiares. Mas, apesar de todas as dificuldades, tenho certeza que tudo valeu a pena, pois termino esta fase de minha vida com ótimas lembranças e grandes amigos.

Difícil também é agradecer, em poucas palavras, a todas as pessoas especiais que estiveram presentes durante meus dez anos de UFSC e principalmente a todas as pessoas e instituições que colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Primeiramente, agradeço aos meus pais Inês e José Luiz (*in memoriam*), a base da minha vida e meus modelos de caráter e perseverança, pelo investimento na minha educação e por apoiarem minhas decisões. Em especial minha mãe, que nos últimos oitos anos também desempenha o papel de pai, obrigada por me dar conforto e forças nos momentos de dúvida e cansaço, nunca me deixando desistir. Tenho certeza que não completaria esta jornada sem o seu esforço, conforto e apoio.

Aos meus irmãos Leonardo e Flávia por todo o carinho, apoio e compreensão.

Ao meu orientador, prof. Vanderlei Gageiro Machado, um exemplo de orientador presente e dedicado, obrigada pelos seis anos de orientação, confiança, incentivo, paciência, amizade e ensinamentos que contribuíram tanto para minha formação profissional quanto pessoal.

Ao Juan Ricardo (*in memoriam*) por mostrar, durante minha iniciação científica, o quão fascinante é fazer pesquisa. Sua paixão pela ciência foi inspiração para seguir meu caminho na área científica.

Ao meu namorado, Misael Ferreira, pelo carinho, paciência, apoio, opiniões profissionais e por estar ao meu lado nos momentos de alegria e nos momentos, mais frequentes nos últimos meses, de estresse, angústia e tristeza, sempre me confortando.

Aos meus queridos amigos e irmãos de coração, Guilherme, Ana Paula, Graciela e Juliana pelas sessões de terapia, risadas, conselhos, preocupações, apoio e por estarem presentes em tantos momentos. Em especial, à Ana Paula pelas nossas conversas quase que diariamente nestes dez anos e à Juliana, que além de grande amiga é uma grande parceira de laboratório, por contribuir no desenvolvimento

deste trabalho e por sempre apoiar e participar das propostas de experimentos envolvidas nesta tese.

Aos amigos e colegas integrantes do Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução, Polissol: Francielly, Juliana Maria, Miriã, Alexandra, Eduardo, Carlos, Vanderlei, Andrés, Letícia, Sheila, Natasha, Cláudia, Crislaine, Larissa e Francieli e também aos ex-integrantes: Samira, Vanderléia, Ismael; e especialmente ao Celso, Leandro e Adriana pela amizade e também pela colaboração na execução deste trabalho.

Aos colegas de doutorado João, Otávio e Heitor, pela troca de conhecimentos.

Aos colegas e professores dos seguintes laboratórios: a) Laboratório de Catálise Biomimética (LacBio); b) Laboratório de Estudo em Materiais Poliméricos (POLIMAT); c) Laboratório de Síntese de Derivados de Selênio e Telúrio (LabSelen); d) Laboratório de Metodologia e Síntese Orgânica (MESOLab); e) Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular (GEEM), especialmente à Karla, ao Daniel e ao prof. Giovanni F. Caramori; f) Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (Labinc), em especial à Renata e ao prof. Adailton J. Bortoluzzi; g) Laboratório de Espectrometria de Massas e Atômica (LEMA), especialmente ao Diogo e à profa. Tatiane de A. Maranhão; h) Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA), em especial à Gisele e ao prof. Ivan H. Bechtold.

Ao prof. Marcos C. Rezende (Universidade de Santiago - Chile) e à profa. Hérica A. Magosso (UFSC – Campus de Curitiba) pela parceria.

Ao Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), especialmente à Roberta pelas análises de MEV.

À Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME), especialmente à Elis e à Martina pelas análises de espectrometria de massas.

Aos funcionários da Central de Análises, pela realização das análises.

Aos funcionários do Laboratório Central de Microscopia (LCME), pelas análises de MEV, MET e microscopia confocal, especialmente à Eliane pelo treinamento.

Aos professores que contribuíram para minha formação profissional.

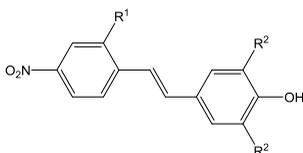
À Graça, ao Jadir e a todos os demais funcionários que de uma maneira ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES, ao CNPQ e à FAPESC pelo apoio financeiro e à UFSC pela estrutura disponibilizada.

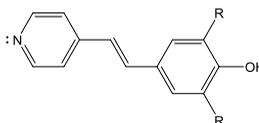
RESUMO

O estudo de novas famílias de corantes é de fundamental importância em diferentes campos do conhecimento, tais como na compreensão de efeitos do meio sobre eventos químicos, na obtenção de novos materiais e no planejamento de sistemas ópticos de detecção de analitos. Assim, na presente Tese, uma série de (*E*)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos **7a** e **9a-14a** além dos precursores da merocianina de Brooker (**MB**) e seus derivados, **15-19**, foram sintetizados e caracterizados através por espectrometria de IV, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , de massa e por ponto de fusão. Os compostos **7a** e **9a-14a** foram desprotonados, gerando as espécies **7b** e **9b-14b**, os quais se mostraram solvatocrômicos, apresentando comportamento característico de solvatocromismo reverso. Aplicaram-se as estratégias multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán com a finalidade de avaliar a contribuição dos parâmetros dos solventes como acidez, basicidade, polaridade e polarizabilidade sobre o solvatocromismo dos corantes estudados. O corante **9b** foi utilizado para investigar a polaridade de misturas binárias de solventes, utilizando como componentes solventes presentes na região de reversão do solvatocromismo, fornecendo o primeiro caso na literatura de solvatocromismo reverso em uma mistura binária. Os compostos **15-19** foram ancorados na resina de Merrifield (**RM**) para serem utilizados como quimiossensores para a detecção de analitos aniônicos. As resinas funcionalizadas fenólicas foram também sililadas para serem utilizadas como quimiodosímetros na detecção dos mesmos analitos. Tanto as resinas fenólicas como as sililadas foram caracterizadas por técnicas de IV, TGA, MEV, microscopia óptica e confocal. As mesmas foram então colocadas na presença de diversos ânions em trichlorometano, mostrando mudança de coloração e na intensidade de fluorescência na presença de H_2PO_4^- , CN^- , CH_3COO^- e F^- . Em outra parte da Tese, seis xerogéis de sílica, variando a proporção orgânica-inorgânica (CPTS-TEOS) e o tipo de catalisador (ácido ou base), foram sintetizados, funcionalizados com a **MB** e caracterizados por técnicas de IV, TGA, adsorção/dessorção, MEV e medidas de ângulo de contato. Realizaram-se filmes de alginato de cálcio com os xerogéis funcionalizados, os quais foram avaliados como quimiossensores para detecção de analitos aniônicos em sistema aquoso. O filme com **XB10-MBH** mostrou mudança de coloração e de emissão de fluorescência na presença de CN^- e sulfeto. Este filme foi aplicado com sucesso na detecção de sulfeto presente em água da torneira. Na última parte da Tese foi realizada a síntese dos seis xerogéis, descritos

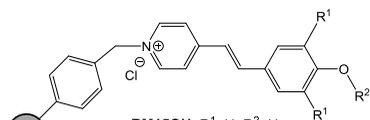
na parte anterior, utilizando surfactante como templat. Esses materiais foram também funcionalizados com a **MB** e todos foram devidamente caracterizados. Prepararam-se filmes de alginato de cálcio com os novos xerogéis funcionalizados, os quais foram estudados como quimiossensores na detecção de ânions. O filme com **XSA10-MBH** apresentou mudança de coloração e de emissão de fluorescência na presença de CN^- e sulfeto. Este foi utilizado com êxito nos testes de detecção dos mesmos ânions em água de torneira.



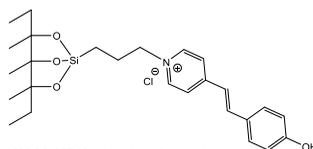
- 1a: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{H}$
 2a: $\text{R}^1=\text{NO}_2$; $\text{R}^2=\text{H}$
 3a: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{Br}$
 4a: $\text{R}^1=\text{NO}_2$; $\text{R}^2=\text{Br}$
 5a: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{Cl}$
 6a: $\text{R}^1=\text{NO}_2$; $\text{R}^2=\text{Cl}$
 7a: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{CH}_3$
 8a: $\text{R}^1=\text{NO}_2$; $\text{R}^2=\text{CH}_3$
 9a: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$
 10a: $\text{R}^1=\text{NO}_2$; $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$
 11a: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{F}$
 12a: $\text{R}^1=\text{NO}_2$; $\text{R}^2=\text{F}$
 13a: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{OCH}_3$
 14a: $\text{R}^1=\text{NO}_2$; $\text{R}^2=\text{OCH}_3$



- 15: $\text{R}=\text{H}$
 16: $\text{R}=\text{CH}_3$
 17: $\text{R}=\text{OCH}_3$
 18: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$
 19: $\text{R}=\text{Br}$



- RM15OH: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{H}$
 RM16OH: $\text{R}^1=\text{CH}_3$; $\text{R}^2=\text{H}$
 RM17OH: $\text{R}^1=\text{OCH}_3$; $\text{R}^2=\text{H}$
 RM18OH: $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2=\text{H}$
 RM19OH: $\text{R}^1=\text{Br}$; $\text{R}^2=\text{H}$
 RM15OTIPS: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
 RM16OTIPS: $\text{R}^1=\text{CH}_3$; $\text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
 RM17OTIPS: $\text{R}^1=\text{OCH}_3$; $\text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
 RM18OTIPS: $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
 RM19OTIPS: $\text{R}^1=\text{Br}$; $\text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$



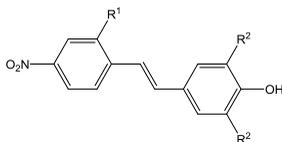
- XA30-MBH: HCl; CPTS/TEOS: 30/70
 XA20-MBH: HCl; CPTS/TEOS: 20/80
 XA10-MBH: HCl; CPTS/TEOS: 10/90
 XB30-MBH: NH_4OH ; CPTS/TEOS: 30/70
 XB20-MBH: NH_4OH ; CPTS/TEOS: 20/80
 XB10-MBH: NH_4OH ; CPTS/TEOS: 10/90
 XSA30-MBH: HCl; CTABr; CPTS/TEOS: 30/70
 XSA20-MBH: HCl; CTABr; CPTS/TEOS: 20/80
 XSA10-MBH: HCl; CTABr; CPTS/TEOS: 10/90
 XSB30-MBH: NH_4OH ; CTABr; CPTS/TEOS: 30/70
 XSB20-MBH: NH_4OH ; CTABr; CPTS/TEOS: 20/80
 XSB10-MBH: NH_4OH ; CTABr; CPTS/TEOS: 10/90

Palavras-chave: corantes solvatocrômicos, solvatocromismo reverso, misturas binárias, polímeros funcionalizados, merocianina de Brooker, resina de Merrifield, xerogel, quimiossensores, quimiodosímetros, detecção de ânions, cianeto, sulfeto.

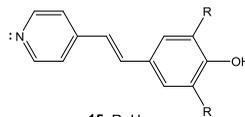
ABSTRACT

The study of new dyes families is of fundamental importance in different fields of knowledge, such as to understand medium effects on chemical events, to obtain new materials and in the design of optical systems for analyte detection. Thus, in the present thesis, a series of substituted (*E*)-4-(nitrostyryl)phenols **7a** and **9a-14a**, in addition to the Brooker's merocyanine (**MB**) and its derivative precursors **15-19**, were synthesized and characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, mass spectrophotometry and melting points. Compounds **7a** and **9a-14a** were deprotonated, generating phenolates **7b** and **9b-14b**, which were solvatochromic, exhibiting reverse solvatochromism. The Kamlet-Abboud-Taft and Catalán multiparametric strategies were applied to evaluate the contribution of solvent parameters, such as acidity, basicity, polarity and polarizability, on the solvatochromism of the dye. Dye **9b** was chosen to investigate binary solvent mixtures, using as components the solvents present in the solvatochromic reversion region, providing the first case in the literature of reverse solvatochromism in a binary mixture. Compounds **15-19** were anchored on the Merrifield resin (**RM**) to be used as chemosensors for detection of anionic analytes. Phenolic functionalized resins were also silylated to be used as chemodosimeters for the detection of the same analytes. Both phenolic and silylated resins were characterized by IR, TGA, SEM, optical and confocal microscopy techniques. The systems were placed in the presence of several anions in trichloromethane, showing color and fluorescence intensity changes in the presence of H₂PO₄⁻, CN⁻, CH₃COO⁻ and F⁻. In another part of the thesis, six silica xerogels, varying the organic-inorganic ratio (CPTS-TEOS) and catalyst type (acid or base), were synthesized, functionalized with **MB** and characterized by IR, TGA, adsorption/desorption, SEM and contact angle measurements. Calcium alginate films were prepared with functionalized xerogels, which were evaluated as chemosensors for the detection of anionic analytes in aqueous system. The film with **XB10-MBH** showed color and fluorescence emission changes in the presence of CN⁻ and sulfide. This film was successfully applied for sulfide detection in tap water. In the last part of the thesis, six xerogels were synthesized, as described in the previous part, but using surfactant as template. These materials were also functionalized with **MB** and properly characterized. Calcium alginate films were prepared with new functionalized xerogels, which were studied as chemosensors for anion detection. The film containing **XSA10-MBH** showed color and

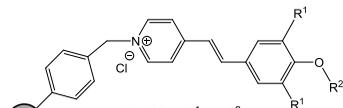
fluorescence emission changes in the presence of CN^- and sulfide. This was successfully used in tests for detecting the same anions in tap water.



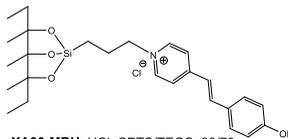
- 1a:** $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{H}$
2a: $\text{R}^1=\text{NO}_2; \text{R}^2=\text{H}$
3a: $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{Br}$
4a: $\text{R}^1=\text{NO}_2; \text{R}^2=\text{Br}$
5a: $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{Cl}$
6a: $\text{R}^1=\text{NO}_2; \text{R}^2=\text{Cl}$
7a: $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{CH}_3$
8a: $\text{R}^1=\text{NO}_2; \text{R}^2=\text{CH}_3$
9a: $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$
10a: $\text{R}^1=\text{NO}_2; \text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$
11a: $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{F}$
12a: $\text{R}^1=\text{NO}_2; \text{R}^2=\text{F}$
13a: $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{OCH}_3$
14a: $\text{R}^1=\text{NO}_2; \text{R}^2=\text{OCH}_3$



- 15:** $\text{R}=\text{H}$
16: $\text{R}=\text{CH}_3$
17: $\text{R}=\text{OCH}_3$
18: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$
19: $\text{R}=\text{Br}$



- RM15OH:** $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{H}$
RM16OH: $\text{R}^1=\text{CH}_3; \text{R}^2=\text{H}$
RM17OH: $\text{R}^1=\text{OCH}_3; \text{R}^2=\text{H}$
RM18OH: $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^2=\text{H}$
RM19OH: $\text{R}^1=\text{Br}; \text{R}^2=\text{H}$
RM15OTIPS: $\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
RM16OTIPS: $\text{R}^1=\text{CH}_3; \text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
RM17OTIPS: $\text{R}^1=\text{OCH}_3; \text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
RM18OTIPS: $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
RM19OTIPS: $\text{R}^1=\text{Br}; \text{R}^2=\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$



- XA30-MBH:** $\text{HCl}; \text{CPTS/TEOS: } 30/70$
XA20-MBH: $\text{HCl}; \text{CPTS/TEOS: } 20/80$
XA10-MBH: $\text{HCl}; \text{CPTS/TEOS: } 10/90$
XB30-MBH: $\text{NH}_4\text{OH}; \text{CPTS/TEOS: } 30/70$
XB20-MBH: $\text{NH}_4\text{OH}; \text{CPTS/TEOS: } 20/80$
XB10-MBH: $\text{NH}_4\text{OH}; \text{CPTS/TEOS: } 10/90$
XSA30-MBH: $\text{HCl}; \text{CTABr}; \text{CPTS/TEOS: } 30/70$
XSA20-MBH: $\text{HCl}; \text{CTABr}; \text{CPTS/TEOS: } 20/80$
XSA10-MBH: $\text{HCl}; \text{CTABr}; \text{CPTS/TEOS: } 10/90$
XSB30-MBH: $\text{NH}_4\text{OH}; \text{CTABr}; \text{CPTS/TEOS: } 30/70$
XSB20-MBH: $\text{NH}_4\text{OH}; \text{CTABr}; \text{CPTS/TEOS: } 20/80$
XSB10-MBH: $\text{NH}_4\text{OH}; \text{CTABr}; \text{CPTS/TEOS: } 10/90$

Keywords: solvatochromic dyes, reverse solvatochromism, binary mixtures, functionalized polymers, Brooker's merocyanine, Merrifield resin, xerogel, chemosensors, chemodosimeters, anions detection, cyanide, sulfide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Compostos envolvidos nos estudos de polaridade de solventes, misturas binárias de solvente e na montagem de dispositivos de detecção.	36
Figura 2. Estrutura molecular do 5-dimetilamino-5'-nitro-2,2'-bitiofeno, do corante de Reichardt (CR) e da merocianina de Brooker (MB).	38
Figura 3. Características gerais das curvas de E_T em função da fração em mol do solvente mais polar (X_2) de solvatação ideal (A), solvatação preferencial pelo solvente menos polar (B) ou pelo solvente mais polar (C), comportamento sigmoidal (D), efeito sinérgico com desvio negativo (E) ou com desvio positivo (F) da idealidade.	42
Figura 4. Representação para o funcionamento de um dispositivo óptico de detecção cromogênico ou fluorogênico.	44
Figura 5. Representação geral de interações de um quimiossensor ácido-base com uma espécie aniônica, fundamentado em reação ácido-base (I) ou interações por LH (II).	47
Figura 6. Desprotonação do composto 23a por CN^- ou F^-	47
Figura 7. Ilustração das três estratégias baseadas em quimiodosímetros (ver texto).	48
Figura 8. Proposta de reação entre o quimiodosímetro 24 e F^-	49
Figura 9. Estrutura molecular dos compostos 26-33	50
Figura 10. Reação de desprotonação do filme EHEC-MBH por CN^-	52
Figura 11. Estrutura molecular da unidade de repetição (esquerda) e representação (direita) da RM	53
Figura 12. Representação esquemática da imobilização do composto 34 na resina de Merrifield (A) e proposta de reação do dispositivo óptico e o íon potássio (B).	54
Figura 13. Funcionalização da sílica mesoporosa MCM-41 com a sulforrodamina B (35).	55
Figura 14. Representação do xerogel XSiTb	56
Figura 15. Espectro de RMN de 1H (acetona- d_6 , 400 MHz) do composto 9a	81
Figura 16. Espectro de massa de alta resolução do composto 9a , utilizando fonte APPI.	82
Figura 17. Espectro de RMN de 1H (acetona- d_6 , 400 MHz) do composto 11a	83
Figura 18. Espectro de massa de alta resolução do composto 11a , utilizando fonte ESI(-).	84
Figura 19. Espectro de RMN de 1H (acetona- d_6 , 400 MHz) do composto 12a	86

Figura 20. Espectro de massa de alta resolução do composto 12a , utilizando fonte ESI(°).....	87
Figura 21. Espectro de RMN de ¹ H (DMSO-d ₆ , 400 MHz) do composto 18	89
Figura 22. Espectro de massa de alta resolução do composto 18 , utilizando fonte ESI(°).....	90
Figura 23. Soluções (A) e respectivos espectros de UV-vis (B) do corante 7b em água (a), tolueno (b), álcool benzílico (c), acetonitrila (d), acetona (e) e DMF (f).....	93
Figura 24. Gráfico de E_T (12b) em função de E_T (30).....	95
Figura 25. Espectros de UV-vis da titulação de 13b em DME (A) e gráfico de absorvância em função da concentração do corante (B).....	96
Figura 26. Espectros de UV-vis do composto 9b em acetonitrila nas temperaturas de 25 °C e 50 °C.....	97
Figura 27. Espectros de UV-vis de 6b em tolueno ($4,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) coletados na presença de concentrações crescentes de iodeto de tetra- <i>n</i> -butilamônio (TBAI) em temperatura ambiente.....	98
Figura 28. Espectros de UV-vis do corante 6b em tolueno ($4,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), desprotonado com KOH ($1,5 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹) (a) e após adição de 18-coroa-6 ($1,5 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹) (b). Espectro (c) mostra o corante 6b em tolueno ($4,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), desprotonado com TBAOH ($1,5 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹).....	99
Figura 29. Solvatocromismo reverso exposto pelo corante 13b	100
Figura 30. Relação entre E_T calculado e experimental do corante 13b considerando as estratégias de Catalán e KAT.....	102
Figura 31. Gráfico dos valores de E_T (11b) em função dos valores de E_T (1b).....	104
Figura 32. Valores de E_T (9b) em função dos valores de E_T (30). As setas indicam os solventes utilizados nos estudos de misturas binárias de solventes.....	107
Figura 33. Valores de E_T (9b) em função da fração em mol do solvente 2 nas misturas binárias: 1-pentanol/1-butanol (A), THF/DME (B) e DME/acetonitrila (C).....	108
Figura 34. Valores de E_T (30) em função da fração em mol do solvente 2 da mistura binária de DME / acetonitrila.....	109
Figura 35. Valores de E_T (9b) em função da fração em mol do solvente 2 nas misturas binárias (■) DME/acetonitrila e (●) DME/acetonitrila-d ₃	110
Figura 36. Funcionalização da RM utilizando os compostos 15-19 ..	114
Figura 37. Reação de siliilação das resinas funcionalizadas.....	115

Figura 38. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de 16 e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando-se valores de absorbância em 334 nm.....	116
Figura 39. Espectros de IV de RM , RM18OH e RM18OTIPS , em pastilha de KBr.....	117
Figura 40. Curvas de TG e DTG para RM	118
Figura 41. Curvas de TG e DTG para RM15OH	118
Figura 42. Curvas de TG e DTG para RM15OTIPS	119
Figura 43. Micrografias de MEV de RM (A) , RM17OH (B) e RM17OTIPS (C)	120
Figura 44. Micrografias de MEV de RM19OH (A) e RM19OTIPS (B)	121
Figura 45. Imagem do microscópio óptico e gráfico de frequência versus diâmetro das esferas de RM (A) , RM15OH (B) e RM15OTIPS (C)	122
Figura 46. Imagens de microscopia confocal de RM , RM17OH e RM17OTIPS usando como fonte de excitação o laser de UV (405 nm) (A) , azul (488 nm) (B) e verde (514 nm) (C)	123
Figura 47. Espectros de emissão de fluorescência de RM (A) , RM17OH (B) e RM17OTIPS (C) excitados em comprimentos de onda de: 405 nm (a) , 458 nm (b) , 476 nm (c) , 488 nm (d) , 496 nm (e) , 514 nm (f) , 543 nm (g) , 594 nm (h) e 633 nm (i)	125
Figura 48. Imagens das resinas funcionalizadas na presença de $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos diversos ânions estudados.	127
Figura 49. Imagens de RM17OH exposto à lâmpada de UV (365 nm) na presença de concentração crescente de ânions.	130
Figura 50. Imagens de RM17OTIPS exposta à lâmpada de UV (365 nm) na presença de concentração crescente de ânions.	131
Figura 51. Espectros de emissão de fluorescência de RM17OH (A) e RM17OTIPS (B) na ausência e na presença de H_2PO_4^- , CH_3COO^- , F^- e CN^- ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).	132
Figura 52. Espectros de emissão de fluorescência de RM17OH na presença de concentrações crescentes de CN^- (A) e F^- (C) . Curva da intensidade de emissão de fluorescência (534 nm) em função de $c(\text{CN}^-)$ (B) e $c(\text{F}^-)$ (D) . O segmento linear foi utilizado para estimar LD e LQ. $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$	133
Figura 53. Espectros de emissão de fluorescência de RM17OTIPS na presença de concentrações crescentes de CN^- (A) e F^- (C) . Curva da intensidade de emissão de fluorescência (532 nm) em função de $c(\text{CN}^-)$ (B) e $c(\text{F}^-)$ (D)	134

Figura 54. Ilustração da síntese do xerogel.....	137
Figura 55. Funcionalização do xerogel.	138
Figura 56. Espectros de IV de XB30 e XB30-MBH nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).....	139
Figura 57. Curvas de TG e DTG para XA30	140
Figura 58. Curvas de TG e DTG para XA30-MBH	140
Figura 59. Micrografias de MEV de XA20 (A) e XA20-MBH (B). .	143
Figura 60. Micrografias de MEV de XB20 (A) e XB20-MBH (B)...	143
Figura 61. Estrutura química das unidades de manuronato (M) e guluronato (G) do alginato (A) e ilustração esquemática do modelo “caixa de ovos” com a zona de junção do alginato com o íon cálcio (B).	145
Figura 62. Imagens dos filmes de alginato de cálcio com os xerogéis XA30-MBH (A), XA20-MBH (B), XA10-MBH (C), XB30-MBH (D), XB20-MBH (E) e XB10-MBH (F).....	146
Figura 63. Micrografias de MEV do filme de alginato de cálcio na ausência de xerogel (A) e na presença de XB10-MBH (B).....	147
Figura 64. Filmes de alginato de cálcio com XA30-MBH (A), XA20-MBH (B), XA10-MBH (C) e XB10-MBH (D) após imersão em solução de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8) na ausência e presença de ânions. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	148
Figura 65. Espectros de UV-vis dos filmes com XA30-MBH (A), XA20-MBH (B), XA10-MBH (C) e XB10-MBH (D) na ausência de ânion (a) e na presença de: OH^- (b), HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), BF_4^- (l), sulfeto (m) e N_3^- (n) em solução aquosa de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8). A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	150
Figura 66. Filmes de alginato com XA30-MBH (A), XA20-MBH (B), XA10-MBH (C) e XB10-MBH (D), expostos à lâmpada UV (365 nm), após imersão em solução de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8) na ausência e presença de ânions. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	151
Figura 67. Espectros de fluorescência dos filmes com XA30-MBH (A), XA20-MBH (B), XA10-MBH (C) e XB10-MBH (D) na ausência de ânion (a) e na presença de: OH^- (b), HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), BF_4^- (l), sulfeto (m) e N_3^- (n) em solução aquosa de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8). A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$	152
Figura 68. Espectros de emissão do filme de XB10-MBH após imersão em soluções aquosa de CTABr contendo concentrações crescentes de CN^- (A) e sulfeto (C). Curva da variação da razão de intensidade de	

emissão de fluorescência em 500 nm e 576 nm em função de $c(\text{CN}^-)$ (B) e $c(\text{sulfeto})$ (D). O segmento linear foi utilizado para calcular LD e LQ. $c(\text{CTABr}) = 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$	154
Figura 69. Espectros de emissão de fluorescência de XB10-MBH na ausência e na presença de soluções de sulfeto preparadas em água de torneira (A). Variação da razão de intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm e 576 nm em função de $c(\text{sulfeto})$ (B) onde (•) é a curva de titulação e (●) resultados obtidos das soluções de sulfeto preparadas com água de torneira. $c(\text{sulfeto}) = 1,9 \times 10^{-4}$ e $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	155
Figura 70. Ilustração da síntese do xerogel poroso desordenado.	158
Figura 71. Ilustração da estrutura do xerogel poroso desordenado. ...	159
Figura 72. Espectros de IV de XSB20 e XSB20-MBH nas faixas de número de onda: $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ (a) e $3100\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ (b).	160
Figura 73. Curvas de TG e DTG para XSA30	161
Figura 74. Curvas de TG e DTG para XSA30-MBH	161
Figura 75. Micrografias de MEV de XSA30 (A) e XSA30-MBH (B).	164
Figura 76. Micrografias de MEV de XSB30 (A) e XSB30-MBH (B).	164
Figura 77. Micrografias de MET de XSB30 (A) e XSB30-MBH (B).	165
Figura 78. Imagens dos filmes de alginato de cálcio com os xerogéis XSA30-MBH (A), XSA20-MBH (B), XSA10-MBH (C), XSB30-MBH (D), XSB20-MBH (E) e XSB10-MBH (F).	167
Figura 79. Micrografias de MEV dos filmes de alginato de cálcio com XSA10-MBH (A) e XSB20-MBH (B).	167
Figura 80. Filmes de alginato de cálcio com XSA30-MBH (A), XSA20-MBH (B), XSA10-MBH (C), XSB20-MBH (D) e XSB10-MBH (D) após imersão em solução de TTABr ($8,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8) na ausência e presença de ânions. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	169
Figura 81. Espectros de UV-vis dos filmes com XSA30-MBH (A), XSA20-MBH (B), XSA10-MBH (C), XSB20-MBH (D) e XSB10-MBH (D) na ausência de ânion (a) e na presença de: OH^- (b), HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), BF_4^- (l), sulfeto (m) e N_3^- (n) em solução aquosa de TTABr ($8,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8). A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	171
Figura 82. Filmes de alginato com XSA30-MBH (A), XSA20-MBH (B), XSA10-MBH (C), XSB20-MBH (D) e XB10-MBH (E), expostos	

a lâmpada UV (365 nm), após imersão em solução de TTABr ($8,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH = 5,8) na ausência e presença de ânions. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹..... 173

Figura 83. Espectros de fluorescência dos filmes com **XSA30-MBH (A)**, **XSA20-MBH (B)**, **XSA10-MBH (C)**, **XSB20-MBH (D)** e **XSB10-MBH (E)** na ausência de ânion (**a**) e na presença de: OH⁻ (**b**), HSO₄⁻ (**c**), H₂PO₄⁻ (**d**), NO₃⁻ (**e**), CN⁻ (**f**), CH₃COO⁻ (**g**), F⁻ (**h**), Cl⁻ (**i**), Br⁻ (**j**), I⁻ (**k**), BF₄⁻ (**l**), sulfeto (**m**) e N₃⁻ (**n**) em solução aquosa de TTABr ($38,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH = 5,8). A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. $\lambda_{exc} = 410$ nm. 175

Figura 84. Espectro de emissão do filme de **XSA10-MBH** após imersão em soluções aquosa de CTABr contendo concentrações crescentes de CN⁻ (**A**) e sulfeto (**C**). Curva da variação da razão de intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm e 570 nm em função de $c(\text{CN}^-)$ (**B**) e $c(\text{sulfeto})$ (**D**). O segmento linear foi utilizado para calcular LD e LQ. $c(\text{TTABr}) = 8,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; $\lambda_{exc} = 410$ nm. 177

Figura 85. Espectros de emissão de fluorescência de **XSA10-MBH** na ausência e na presença de soluções de CN⁻ (**A**) e sulfeto (**C**) preparadas em água de torneira. Variação da razão de intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm e 570 nm em função de $c(\text{CN}^-)$ (**B**) e $c(\text{sulfeto})$ (**D**) onde (▪) é a curva de titulação e (•) resultados obtidos das soluções de sulfeto preparadas com água de torneira. $c(\text{CN}^-) = 1,0 \times 10^{-4}$ e $3,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, $c(\text{sulfeto}) = 1,1 \times 10^{-4}$ e $3,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. 178

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estruturas ressonantes, neutra (N) e zwitteriônica (Z), que contribuem para o híbrido de ressonância de um corante solvatocrômico.	38
Esquema 2. Representação dos compostos 1a-14a e das espécies desprotonadas 1b-14b	74
Esquema 3. Rota sintética para a preparação de 7a e 9a	80
Esquema 4. Síntese dos compostos 11a e 13a	83
Esquema 5. Rota sintética para a preparação de 10a , 12a e 14a	85
Esquema 6. Rota sintética para a preparação de 15-19	88
Esquema 7. Desprotonação das resinas funcionalizadas fenólicas. ...	128
Esquema 8. Reação das resinas sililadas com os ânions.	128
Esquema 9. Desprotonação de XB10-MBH	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Detalhes das sínteses dos xerogéis.	71
Tabela 2. Detalhes das sínteses dos xerogéis utilizando CTABr como direcionador de poros.	72
Tabela 3. Tempo de reação de funcionalização dos xerogéis.	73
Tabela 4. Parâmetros obtidos nas análises multiparamétricas de Catalán dos valores experimentais de E_T dos corantes 7b e 9b-12b	101
Tabela 5. Parâmetros obtidos nas análises multiparamétricas de KAT dos valores experimentais de E_T dos corantes 7b e 9b-12b	101
Tabela 6. Influência de cada parâmetro na análise multiparamétrica de Catalán para o composto 14b	103
Tabela 7. Valores dos coeficientes linear, m , e angular, n , dos gráficos dos valores de $E_T(\text{corante})$ em função dos valores de $E_T(\mathbf{1b})$ para os corantes 2b-14b	106
Tabela 8. Massa (mg) dos compostos 15-19 ancorados por grama de RM	116
Tabela 9. Temperaturas de degradação das resinas.	119
Tabela 10. Temperaturas de degradação dos xerogéis sintetizados e funcionalizados.	141
Tabela 11. Valores médios dos ângulos de contato (θ) e desvio padrão (SD) dos xerogéis sintetizados e funcionalizados.	142
Tabela 12. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p) dos xerogéis.	144
Tabela 13. Temperaturas de degradação dos xerogéis porosos sintetizados e funcionalizados.	162
Tabela 14. Valores médios dos ângulos de contato (θ) e desvio padrão (SD) dos xerogéis sintetizados e funcionalizados.	163
Tabela 15. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p) dos xerogéis.	166

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom (10^{-10} m)
Abs	absorbância
APPI	atmospheric pressure chemical ionization (ionização química sob pressão atmosférica)
c ()	concentração de uma determinada espécie em mol L ⁻¹
CPTS	(3-cloropropil)trimetoxissilano
CR	corante de Reichardt
CTABr	brometo de cetiltrimetilamônio
d	duplete
dd	duplo duplete
DMA	<i>N,N</i> -dimetilacetamida
DME	1,2-dimetoxietano
DMSO	dimetilsulfóxido
D_p	diâmetro de poro
DPE	doador de par de elétrons
DTG	derivada da curva termogravimétrica
EHEC	etil(hidroxietil) celulose
EMAR	espectrometria de massas de alta resolução
ESI	electrospray ionization (ionização por <i>electrospray</i>)
E_T	energia de transição molar
$E_T(30)$	energias de transição da escala de polaridade de Reichardt
H	constante de Planck
Hz	Hertz
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
LD	limite de detecção
LH	ligações de hidrogênio
LQ	limite de quantificação
m	múltiplo
MB	merocianina de Brooker
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
N_A	constante de Avogadro
nm	nanômetro (1×10^{-9} m)
p.f.	ponto de fusão

pH	potencial de hidrogênio
ppm	parte por milhão
OMS	Organização Mundial da Saúde
<i>R</i>	coeficiente de correlação
RM	resina de Merrifield
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono
RMN de ^{29}Si	ressonância magnética nuclear de silício
RPE	receptor de par de elétrons
<i>s</i>	simpleto
<i>AS</i>	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
<i>SB</i>	parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
S_{BET}	área superficial
SD	desvio padrão
$S_{\text{N}2}$	substituição nucleofílica bimolecular
<i>SdP</i>	parâmetro de dipolaridade do solvente segundo a estratégia de Catalán
SOFS	síntese orgânica em fase sólida
S.P.	solvatação preferencial
<i>SP</i>	parâmetro de polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
TBAOH	hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio
TBDPS	grupo <i>tert</i> -butildifenilsilil
TBS	grupo <i>tert</i> -butildimetilsilil
TEOS	tetraetilortossilicato
TG	curva termogravimétrica
THF	tetrahidrofurano
TIPS-Cl	cloreto de triisopropilsilano
TIPS	grupo triisopropilsilil
T_{max}	temperatura de degradação máxima
TMS	grupo trimetilsilil
TTABr	brometo de tetradeciltrimetilamônio
UV-Vis	região do ultravioleta-visível (180 a 700 nm)
V_{P}	volume de poro
X_2	fração em mol do solvente mais polar em uma mistura binária
α	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de KAT
β	parâmetro de basicidade do solvente segundo a

ΔG^0_{hidr}	estratégia de KAT variação da energia de Gibbs de hidratação molar padrão
δ	deslocamento químico
δ_H^2	parâmetro de Hildebrand
$\bar{\theta}$	ângulo de contato
λ_{max}	comprimento de onda de absorção máxima
π^*	parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de KAT

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	35
1.1 CORANTES SOLVATOCRÔMICOS	37
1.2 EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET- ABBOUD-TAFT E CATALÁN	39
1.3 MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES	40
1.4 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	43
1.5 DISPOSITIVOS ÓPTICOS	44
1.6 MATERIAIS POLIMÉRICOS UTILIZADOS COMO DISPOSITIVOS ÓPTICOS PARA DETECÇÃO DE ANALITOS ANIÔNICOS	50
1.6.1 Sistemas ópticos de detecção baseados em celulosas modificadas	51
1.6.2 Sistemas ópticos de detecção baseados na funcionalização da resina de Merrifield	52
1.6.3 Dispositivos ópticos de detecção fundamentados em materiais mesoporosos inorgânicos a base de sílica	54
2 OBJETIVOS	57
2.1 OBJETIVO GERAL	57
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	57
3 METODOLOGIA	59
3.1 REAGENTES E SOLVENTES	59
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	59
3.3 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES	61
3.3.1 (E)-2,6-Dimetil-4-(4-nitroestiril)fenol (7a)	62
3.3.2 (E)-2,6-Difenil-4-(4-nitroestiril)fenol (9a)	62
3.3.3 ... (E)-2,6-Difenil-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (10a)	63
3.3.4 ... (E)-2,6-Difluoro-4-(4-nitroestiril)fenol (11a)	64
3.3.5 (E)-2,6-Difluoro-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (12a)	64
3.3.6 ... (E)-2,6-Dimetoxi-4-(4-nitroestiril)fenol (13a)	65
3.3.7 (E)-2,6-Dimetoxi-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (14a)	65

3.3.8 ..(E)-4-(2-(Piridin-4-il)vinil)fenol (15).....	66
3.3.9 ... (E)-2,6-Dimetil-4-(2-(piridin-4-il)vinil)fenol (16).....	67
3.3.10.... (E)-2,6-Dimetoxi-4-(2-(piridin-4-il)vinil)fenol (17).....	67
3.3.11... (E)-2,6-Difenil-4-(2-(piridin-4-il)vinil)fenol (18).....	68
3.3.12.. (E)-2,6-Dibromo-4-(2-(piridin-4-il)vinil)fenol (19).....	68
3.3.13....Funcionalização da Resina de Merrifield (RM).....	69
3.3.13.1 Resinas RM15OH – RM19OH	69
3.3.13.2 Resinas RM15OTIPS – RM19OTIPS	70
3.3.14 .Síntese das estruturas de sílica (xerogéis).....	70
3.3.14.1 Síntese dos xerogéis catalizados por ácido ou base na ausência de surfactante	70
3.3.14.2 Síntese dos xerogéis catalizados por ácido ou base utilizando CTABr como direcionador de poros.....	71
3.3.15.. Funcionalização dos xerogéis.....	72
3.4 MEDIDAS DE POLARIDADE DE SOLVENTES PUROS	73
3.5 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE ACIDEZ, BASICIDADE, DIPOLARIDADE E POLARIZABILIDADE.....	74
3.6 ENSAIOS PARA INVESTIGAR A POSSIBILIDADE DE AUTOAGREGAÇÃO DOS CORANTES	74
3.7 ENSAIOS PARA INVESTIGAR A POSSIBILIDADE DE ISOMERIZAÇÃO CIS-TRANS DOS CORANTES	75
3.8 MEDIDA DE POLARIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS	75
3.9 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DOS COMPOSTOS 15-19 ANCORADOS NA RESINA DE MERRIFIELD	76
3.10 PREPARAÇÃO DO FILME DE XEROGEL FUNCIONALIZADO E ALGINATO DE SÓDIO PLASTIFICADO COM GLICERINA.....	76
3.11 ENSAIOS DAS RESINAS E XEROGÉIS FUNCIONALIZADOS NA PRESENÇA DE ÂNIONS	77
3.12 TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS.....	77
3.13 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E DE QUANTIFICAÇÃO (LQ).....	78

3.14	DETECÇÃO DE CIANETO EM ÁGUA DA TORNEIRA.....	78
3.15	TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE CIANETO, SULFETO E AZIDA	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE (E)-4-(NITROESTIRIL)FENÓIS SUBSTITUÍDOS E FENÓIS PRECURSORES DA MEROCIANINA DE BROOKER E DERIVADOS.....	80
4.1.1	Síntese e caracterização de (E)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos	80
4.1.2	Síntese e caracterização dos precursores da MB e derivados.....	87
4.1.3	Conclusões.....	90
4.2	UTILIZAÇÃO DOS (E)-4-(NITROESTIRIL)FENÓIS SUBSTITUÍDOS COMO SONDAS NA INVESTIGAÇÃO DE POLARIDADE DE SOLVENTES PUROS E MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES.....	92
4.2.1	Estudos solvatocrômicos dos corantes em solventes puros	92
4.2.2	Aplicações das equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán	100
4.2.3	Avaliação da estrutura dos corantes perante o seu comportamento solvatocrômico	103
4.2.4	Medidas de polaridade de misturas binárias	106
4.2.5	Conclusões.....	111
4.3	FUNCIONALIZAÇÃO DA RESINA DE MERRIFIELD COM A MEROCIANINA DE BROOKER E DERIVADOS PARA APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVO ÓPTICO NA DETECÇÃO DE ANALITOS ÂNIONICOS	113
4.3.1 Funcionalização e sililação da RM.....	113
4.3.2	Caracterização das resinas funcionalizadas fenólicas e sililadas.....	115

4.3.3 Estudo das resinas funcionalizadas fenólicas como quimiossensores ácido-base e das resinas funcionalizadas sililadas como quimiodosímetros na detecção de analitos aniônicos	126
4.3.4 Titulações das resinas funcionalizadas RM17OH e RM17OTIPS com CN- e F-	132
4.3.5 Conclusões	135
4.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE XEROGÉIS HÍBRIDOS A BASE DE SÍLICA FUNCIONALIZADOS COM A MEROCIANINA DE BROOKER E APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS ÓPTICOS NA DETECÇÃO DE ANALITOS ÂNIONICOS	136
4.4.1 Síntese e funcionalização dos xerogéis.....	136
4.4.2 Caracterização dos xerogéis sintetizados e funcionalizados	138
4.4.3 Elaboração dos filmes de alginato de cálcio com o xerogel funcionalizado e plastificado com glicerina	145
4.4.4 Ensaios dos filmes de alginato de cálcio e xerogéis funcionalizados como quimiossensores do tipo ácido-base na detecção de analitos aniônicos.....	147
4.4.5 Titulações do filme contendo XB10-MBH com CN- e sulfeto	153
4.4.6 ... Aplicação do filme com XB10-MBH.....	154
4.4.7 Conclusões	155
4.5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS MICRO-MESOPOROSOS DESORIENTADOS E FUNCIONALIZADOS COM A MEROCIANINA DE BROOKER PARA APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS ÓPTICOS NA DETECÇÃO DE ANALITOS ANIÔNICOS	157
4.5.1 Síntese e funcionalização dos xerogéis micro-mesoporosos desorientados.....	157
4.5.2 Caracterização dos xerogéis porosos desordenados sintetizados e funcionalizados	159
4.5.3 Preparação dos filmes de xerogel mesoporoso desordenado funcionalizado com alginato de cálcio e plastificado com glicerina	166

4.5.4 Estudo dos filmes de alginato de cálcio com xerogel mesoporoso desordenado como quimiossensores ácido-básico	168
4.5.5 Titulações do filme contendo XSA10-MBH com CN- e sulfeto	176
4.5.6 Aplicação do filme com XSA10-MBH	177
4.5.7 Conclusões.....	179
5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	181
6 REFERÊNCIAS	183
APÊNDICE.....	199

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que a maioria dos processos químicos é realizada em solução. A síntese dos compostos, sua purificação, caracterização e identificação devem ser feitas na presença de um solvente adequado. O meio pode influenciar na velocidade, curso e equilíbrio das reações, assim como na posição e intensidade de bandas de absorção.

Geralmente, a influência que o meio desempenha sobre processos físico-químicos é associada com sua polaridade. Entretanto não é possível expressar a polaridade do solvente, quantitativamente, fundamentada em apenas propriedades físicas como momento de dipolo, constante dielétrica e índice de refração, uma vez que a polaridade do solvente também engloba uma variedade de interações soluto/solvente como dipolo/dipolo, íon/dipolo, dipolo/dipolo induzido, ligações de hidrogênio e forças solvofóbicas (Machado *et al.*, 2014).

Com o intuito de entender melhor a polaridade de solvente em nível microscópico-molecular tem-se utilizado corantes solvatocrômicos como sondas para a obtenção de parâmetros empíricos de polaridade de solvente, visto que estes corantes apresentam características espectroscópicas variadas quando o meio em que se encontram é alterado. Os corantes solvatocrômicos não são utilizados apenas na investigação de fenômenos relacionados à natureza dos solventes, mas também como sondas para analisar outros sistemas, como líquidos iônicos, superfícies de sólidos, micropolaridade de ciclodextrinas e fluídos supercríticos (Reichardt, 2008). Desta maneira, alguns pesquisadores tem sugerido o termo pericromismo (do grego περι = ao redor χρώμα = cor) para melhor avaliar a natureza versátil destes compostos na investigação de processos físico-químico-orgânicos, pois seria um termo abrangente o suficiente para designar toda e qualquer alteração espectral induzida pelo meio (Fidale *et al.*, 2013; Machado *et al.*, 2014).

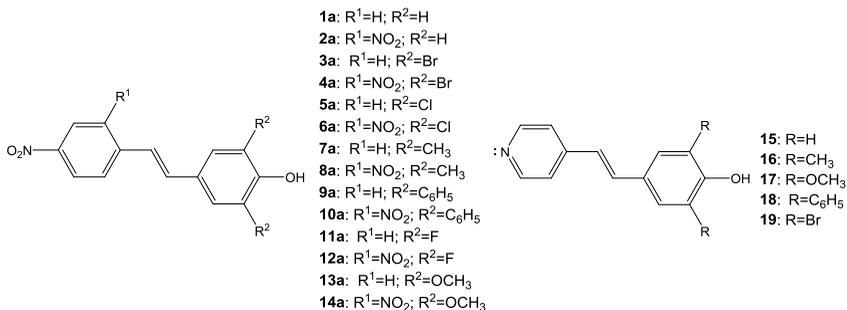
As sondas pericrômicas podem ser ainda mais relevantes se considerar a sua contribuição na química analítica supramolecular, no intuito de desenvolver estratégias para detecção de espécies neutras, catiônicas e aniônicas. Devido a todas essas potenciais aplicações tem-se despertado o grande interesse na síntese de novos compostos que apresentam tais características. Além disso, polímeros decorados com sondas pericrômicas têm sido muito explorados tendo em vista a obtenção de materiais 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 para serem usadas na investigação das propriedades de solventes puros e também ao planejamento de quimiossensores e quimiodosímetros para a detecção de analitos catiônicos, aniônicos e neutros.

Esta Tese teve como finalidade principal a síntese de corantes que possam ser potencialmente utilizados na investigação de polaridade de solventes puros, misturas binárias de solventes e também compostos que possam ser aplicados na montagem de dispositivos ópticos eficazes, rápidos e economicamente viáveis para detecção de espécies aniônicas. A **Figura 1** exibe todos os compostos orgânicos envolvidos nos estudos apresentados nesta Tese, os (*E*)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos **1a-14a** e os precursores da merocianina de Brooker e derivados **15-19**.

A fim de se compreender melhor as bases teóricas do trabalho executado, é apresentada a seguir uma revisão bibliográfica sobre os assuntos a serem explorados na Tese, começando-se pela utilização de compostos solvatocrômicos para a investigação da polaridade de solventes.

Figura 1. Compostos envolvidos nos estudos de polaridade de solventes, misturas binárias de solvente e na montagem de dispositivos de detecção.



1.1 CORANTES SOLVATOCRÔMICOS

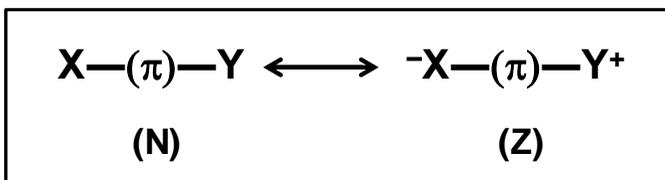
O *solvatocromismo* é definido como o deslocamento na posição e/ou intensidade da banda de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) de uma molécula cromófora quando a polaridade do meio em que se encontra é alterada. É consequência de interações soluto-solvente e é causado pela diferença na solvatação do estado fundamental e do estado excitado do cromóforo (Reichardt, 1994).

O *solvatocromismo negativo* é estipulado pela ocorrência de um deslocamento da banda eletrônica em direção ao azul (hipsocrômico) com o aumento da polaridade do solvente. Este comportamento é resultado da melhor estabilização do estado fundamental da molécula que do seu estado excitado quando a polaridade é aumentada. O *solvatocromismo positivo* é definido quando ocorre um deslocamento em direção ao vermelho (batocrômico), resultante do estado excitado ser mais bem estabilizado que o estado fundamental, conforme se aumenta a polaridade. Alguns corantes apresentam o fenômeno do *solvatocromismo reverso*: verifica-se um deslocamento batocrômico com a diminuição da polaridade do solvente e conforme diminui ainda mais a polaridade, o deslocamento passa a ser hipsocrômico (Marcus, 1998; Panigrahi *et al.*, 2007; Nandi *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2014).

A modificação dos espectros de transição eletrônica devido ao efeito do solvente não é somente dependente 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, 2006).

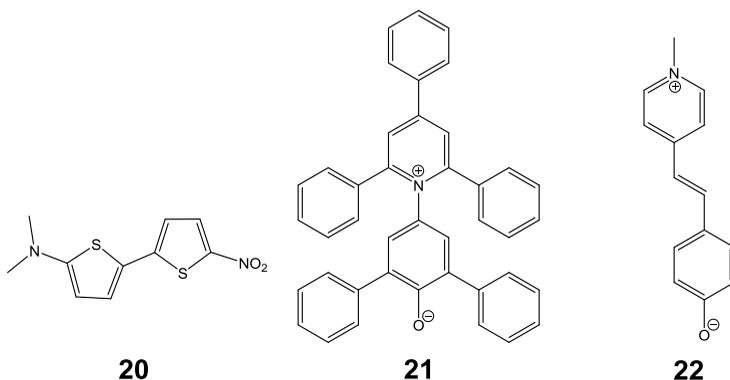
Os corantes solvatocrômicos podem ser descritos como sendo constituídos por dois grupos (X ou Y) capazes de sofrer transferência de carga interna da porção elétron-doadora para a porção elétron-aceitadora, que circunstancialmente são unidas por uma ponte conjugada. De uma forma geral, o comportamento solvatocrômico dos compostos pode ser interpretado em termos dos principais contribuintes de ressonância, a forma neutra (N) e zwitteriônica (Z), como exibido no **Esquema 1** (Dekhtyar e Rettig, 2001). Baseando-se nisso, a literatura faz distinção entre dois tipos de compostos solvatocrômicos referidos como Classe I e II. Os corantes pertencentes à primeira classe apresentam o estado fundamental predominantemente zwitteriônico, com as porções X e Y carregadas, enquanto que o estado fundamental dos corantes da Classe II possuem as porções X e Y neutras (Letrun *et al.*, 2013).

Esquema 1. Estruturas ressonantes, neutra (N) e zwitteriônica (Z), que contribuem para o híbrido de ressonância de um corante solvatocrômico.



Na **Figura 2** são apresentadas as estruturas moleculares de três corantes solvatocrômicos bem conhecidos: 5-dimetilamino-5'-nitro-2,2'-bitiofeno (**20**) que apresenta *solvatocromismo positivo* (Effenberger e Würthner, 1993) , o 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato (**21**), conhecido como o corante de Reichardt (**CR**), que possui *solvatocromismo negativo* (Dimroth *et al.*, 1963) e o 1-metil-4-[(oxociclohexadienilideno)etilideno]-1,4-dihidropiridina (**22**), conhecido também como merocianina de Brooker (**MB**), a qual exibe o *solvatocromismo reverso* (Brooker *et al.*, 1951).

Figura 2. Estrutura molecular do 5-dimetilamino-5'-nitro-2,2'-bitiofeno, do corante de Reichardt (**CR**) e da merocianina de Brooker (**MB**).



O surpreendente solvatocromismo exibido pelo piridínio-*N*-fenolato de Reichardt deu origem a escala de polaridade bastante utilizada $E_T(30)$, nomeada assim pois dentre todas as sondas apresentadas no trabalho original o **CR** era o corante sintetizado de número 30. O corante foi estudado em mais de 400 solventes puros,

apresentando uma forte dependência da polaridade do meio (Machado *et al.*, 2014). O parâmetro $E_T(30)$ pode ser expresso como a energia de transição molar, E_T (kcal mol^{-1}), para a banda de absorção de transferência de carga do **CR** em um determinado solvente, a qual pode ser calculada conforme a equação (1) (Reichardt, 2006).

$$E_T(30)[\text{kcal mol}^{-1}] = hc\nu N_A = \frac{hcN_A}{\lambda_{\max}} = \frac{28590}{\lambda_{\max}} \quad (1)$$

Na equação acima h é a constante de Planck ($1,58367 \times 10^{-34}$ cal s), c é a constante de velocidade da luz ($2,99792 \times 10^{17}$ nm s^{-1}), ν é a frequência da luz absorvida, N_A é a constante de Avogadro ($6,02214 \times 10^{23}$ mol^{-1}) e λ_{\max} é o comprimento de onda de máxima absorção da banda de transferência eletrônica envolvida.

Além dos estudos envolvendo polaridade de solventes puros, o **CR** tem sido utilizado para investigar diversos sistemas como polaridade de superfícies de sólidos, líquidos iônicos e sistemas micro-heterogêneos (Machado *et al.*, 2014).

A **MB** também apresenta propriedades espectrais bastante interessantes. Em temperatura ambiente é fluorescente e teve sua fluorescência investigada na presença de diversos solventes puros e misturas binárias de solventes. Foi constatado que a **MB** é fluorossolvatócromica, ou seja, possui deslocamento no espectro de emissão com a mudança da polaridade do meio (Cavalli *et al.*, 2006). Aliás, essa merocianina também foi utilizada no estudo da micropolaridade de ciclodextrinas (Nicolini *et al.*, 2009), como quimiossensor para detecção de analitos aniônicos em solução (meio orgânico-aquoso) (Zimmermann-Dimer e Machado, 2009), assim como funcionalizada em polímeros para a detecção de analitos em sistemas aquosos (Nandi *et al.*, 2014; Xiao *et al.*, 2015; Nandi *et al.*, 2017).

1.2 EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E CATALÁN

Além das escalas de polaridade de solvente que envolvem apenas um parâmetro, há equações de correlação multiparamétricas procedentes de parâmetros empíricos e que permitem compreender a habilidade do corante em sondar diferentes propriedades no meio, ou seja, permitem avaliar o nível das interações soluto-solvente. Essas interações são as não específicas como íon/dipolo, dipolo/dipolo, dipolo/dipolo induzido e

as específicas como as ligações de hidrogênio e interações do tipo doador-receptor de pares de elétrons (interações DPE/RPE). Devem ser todas as interações levadas em consideração uma vez que são responsáveis pela influência do solvente no equilíbrio e velocidade de uma reação, assim como pelas absorções no UV-Vis, infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) (El Seoud, 2010). Uma das aproximações multiparamétricas mais utilizadas é a equação de Kamlet-Abboud-Taft (KAT) (Kamlet *et al.*, 1983) representada pela equação (2).

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta) \quad (2)$$

Nesta equação a propriedade dependente do solvente ($E_T(\text{corante})$) está correlacionada com as propriedades: α , acidez do solvente, representando a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio (LH) para o soluto; β , basicidade do solvente, representando a capacidade do solvente em receber LH; e π^* , dipolaridade/polarizabilidade, que mede a capacidade do solvente para estabilizar uma carga ou dipolo do soluto (δ representa um parâmetro corretor de polarizabilidade, $\delta = 0$ para solventes alifáticos não clorados, $\delta = 0,5$ para solventes alifáticos clorados e $\delta = 1$ para solventes aromáticos). A constante $E_T(\text{corante})_0$ representa o valor da energia de transição do corante em um solvente inerte e os coeficientes a , b e s correspondem à sensibilidade das interações soluto-solvente em relação à acidez, basicidade e polaridade/polarizabilidade do solvente, respectivamente.

Outra análise das interações soluto-solvente é feita por meio da equação multiparamétrica desenvolvida por Catalán e colaboradores (Catalán, 2009), equação (3), que consiste em dois parâmetros específicos de solvente, SA (acidez do solvente) e SB (basicidade do solvente), e dois não específicos, SP (polarizabilidade do solvente) e SdP (dipolaridade do solvente).

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + aSA + bSB + sSP + dSdP \quad (3)$$

1.3 MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

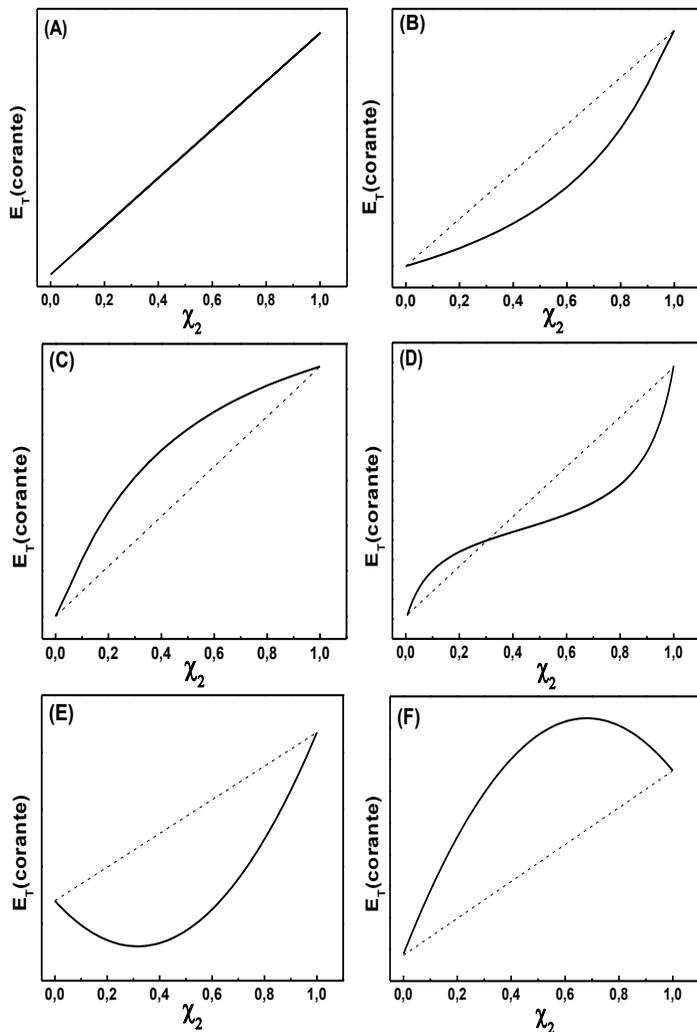
Muitos processos físico-químicos como cromatografia, síntese orgânica e muitas aplicações industriais envolvem o uso de misturas binárias de solventes (Shulgin e Ruckenstein, 1999). Os estudos que

envolvem o comportamento solvatocrômico em misturas binárias são mais complexos comparados a estudos em solventes puros, pois além das interações soluto-solvente a interação envolvendo as moléculas de solvente são de grande importância. Através desta interação, pode ocorrer a formação de agregados de solventes que podem solvatar o soluto (Bevilaqua *et al.*, 2006).

Em misturas binárias ainda pode ocorrer o fenômeno de solvatação preferencial (S.P.), em que o soluto pode interagir mais fortemente com um dos componentes da mistura, resultando em uma composição da região cibotática do corante diferente da composição do seio da solução (Toselli *et al.*, 1988; Silva *et al.*, 2009).

As curvas de $E_T(\text{corante})$ em função da composição do solvente mais polar (X_2) mais comumente encontradas na literatura são exibidas na **Figura 3**. Verifica-se a solvatação ideal na **Figura 3A** onde o valor de E_T é linearmente proporcional à composição da mistura binária não ocorrendo a S.P.. No gráfico da **Figura 3B** observa-se um desvio negativo da linearidade correspondente à SP pelo solvente menos polar (1) enquanto que o desvio positivo da linearidade (**Figura 3C**) indica que o corante é preferencialmente solvatado pelo solvente mais polar (2). O desvio positivo seguido do desvio negativo da linearidade em um mesmo sistema (**Figura 3D**) indica que primeiramente (até $X_2=0,3$) o corante solvatocrômico é preferencialmente solvatado pelo solvente mais polar e posteriormente (após $X_2=0,3$) o corante é solvatado preferencialmente pelo solvente menos polar. O gráfico da **Figura 3E** é correspondente ao desvio negativo onde o fenômeno de sinergia é verificado devido a interações DPE/RPE entre os dois solventes. Este fenômeno se refere à ação dos dois solventes da mistura fornecer um efeito distinto dos solventes individuais. Desta forma, no caso acima os valores de E_T são menores que os valores de E_T para o componente menos polar da mistura. Já na **Figura 3F** é observado desvio positivo da linearidade com efeito sinérgico de ambos solventes levando a valores de E_T são maiores que os valores de E_T para o componente mais polar da mistura (Ortega *et al.*, 1996; Mancini *et al.*, 2000; Da Silva *et al.*, 2002).

Figura 3. Características gerais das curvas de E_T em função da fração em mol do solvente mais polar (χ_2) de solvatação ideal (A), solvatação preferencial pelo solvente menos polar (B) ou pelo solvente mais polar (C), comportamento sigmoidal (D), efeito sinérgico com desvio negativo (E) ou com desvio positivo (F) da idealidade.



1.4 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

A química supramolecular é um ramo científico interdisciplinar que estuda as características químicas, físicas e biológicas de sistemas complexos, organizados e criados a partir da agregação de duas ou mais espécies químicas mantidas juntas por forças intermoleculares. Esta área da química tem como base o reconhecimento molecular, termo que passou a ser utilizado depois que Emil Fischer, em 1894, propôs o princípio “chave-fechadura”, no qual a enzima reconhece e interage com o substrato devido à complementaridade geométrica (Lehn, 1995; Ariga e Kunitake, 2006).

Em 1967, Charles Pedersen descobriu os éteres-coroa, uma classe de receptores artificiais que são capazes de complexar seletivamente cátions alcalinos em solventes orgânicos. A seletividade na complexação dos cátions depende do diâmetro do éter-coroa, o que torna a cavidade adequada para ajustar determinado cátion de acordo com o seu tamanho (Pedersen, 1967). Este trabalho pode ser considerado a pedra fundamental da química supramolecular.

De forma pioneira, Donald James Cram e Jean-Marie Lehn, trabalhando de forma independente, passaram a desenvolver conceitos fundamentais para a área que estava em seu início. Lehn buscou desenvolver compostos orgânicos conhecidos como criptantes (Lehn e Sauvage, 1975), enquanto Cram planejou os esferantes (Cram *et al.*, 1985), tudo isso com o objetivo de desenvolver sistemas cada vez mais seletivos para íons metálicos. Assim, deu-se início a uma grande variedade de sistemas moleculares estabelecendo um novo campo da química, a química receptor-substrato.

Em 1978, Jean-Marie Lehn introduziu o termo *química supramolecular* conceituando-a como “a química além da molécula” (Lehn, 1990). Mais tarde, o conceito foi redefinido para se considerar a química supramolecular como “a química dos sistemas informados” (Lehn, 2002). Estes três grandes pesquisadores foram condecorados com o Prêmio Nobel de Química em 1987 (Cram, 1988; Lehn, 1988; Pedersen, 1988).

Toda a química supramolecular é baseada em como reconhecer espécies químicas, como influenciar moléculas e como expressar funções específicas devido ao planejamento cuidadoso de sistemas instruídos com informações que, ao serem lidas por determinadas espécies, conduzem a eventos determinados, como, por exemplo, o reconhecimento de analitos e a síntese de estruturas auto-organizadas. É uma área de grande importância e de constante crescimento a qual

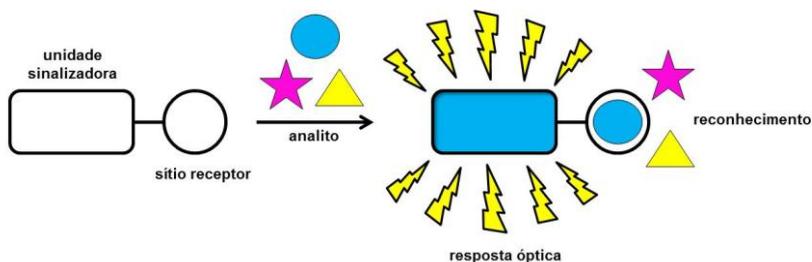
concilia diversas outras áreas como a bioquímica, química teórica, físico-química, química analítica, química inorgânica e orgânica no desenvolvimento de novos materiais.

Uma ferramenta que pode ser considerada de grande valor para a química supramolecular é a síntese orgânica, pois auxilia na construção planejada de blocos moleculares que apresentam informações necessárias para o desempenho de uma série de funções, como por exemplo, a química dos dispositivos de detecção, a qual envolve o reconhecimento de uma espécie (ou várias espécies simultaneamente) seguido de um evento de sinalização desta(s) espécie(s) que se deseja detectar (Anslyn, 2004; Zimmermann-Dimer e Machado, 2008).

1.5 DISPOSITIVOS ÓPTICOS

O dispositivo óptico pode ser de natureza molecular ou supramolecular, respondendo seletivamente à presença de matéria ou energia e transmitindo como resposta um sinal que pode ser medido. É constituído por uma unidade receptora adequada que reconhece o analito alvo e uma unidade sinalizadora que é responsável pela detecção da espécie reconhecida. Estas unidades conectam-se através de um espaçador ou interagem por meio do uso de alguma estratégia não covalente (Marini *et al.*, 2010), como representado na **Figura 4**. Se a unidade de sinalização for um cromóforo, ocorre a mudança de coloração, ocorrendo detecção visual. Se a unidade de sinalização for um fluoróforo ocorre alteração na capacidade do sistema de fluorescer.

Figura 4. Representação para o funcionamento de um dispositivo óptico de detecção cromogênico ou fluorogênico.



A utilização de dispositivos cromogênicos para a detecção e analitos vem despertando grande interesse devido a sua confiabilidade,

simplicidade e baixo custo da técnica adotada enquanto que os sistemas de detecção fluorogênicos, além de todas as vantagens citadas, apresentam grande sensibilidade para detecção quantitativa de concentrações bem reduzidas.

O desenvolvimento de dispositivos ópticos para a detecção de analitos aniônicos merece destaque devido à grande variedade de ânions e por causa do papel vital desempenhado por estas espécies em uma ampla gama de processos químicos, ambientais e biológicos (Gunnlaugsson *et al.*, 2006; Jin e Zhang, 2011). Os estudos relacionados ao reconhecimento e detecção de ânions teve início muito tempo depois dos estudos similares envolvendo os cátions. Isto ocorreu devido a uma topologia mais complexa que aquela dos cátions uma vez que os ânions apresentam variadas geometrias, distribuição de cargas e tamanho, e também pelo fato de que algumas espécies aniônicas dependem do pH para existirem (HSO_4^- e SO_4^{2-}). Além do mais, os ânions possuem alta energia de hidratação sendo um obstáculo significativo para o desenvolvimento de dispositivos ópticos capazes de funcionar em meio aquoso (Langton *et al.*, 2016).

Um ânion de bastante interesse, pois desempenha papel importante na área da saúde é o fluoreto (F^-), utilizado no tratamento clínico de osteoporose e na profilaxia de cáries dentárias. É amplamente utilizado como aditivo em pastas de dentes, em enxaguantes bucais, água e em alguns países como China, Bulgária e Rússia, no leite para evitar cáries e desmineralização do esmalte do dente (Clarkson e Mcloughlin, 2000; Tressaud e Gunter, 2008). Porém, a ingestão elevada de F⁻ pode causar fluorose dentária ou esquelética, litíase renal e até mesmo a morte (Gai *et al.*, 2015). A concentração máxima permitida de F⁻ em água potável estabelecida pela Organização Mundial de Saúde (OMS) é de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ (W.H.O., 2008).

A detecção de íon fosfato (PO_4^{3-}) e seus derivados tem sido o principal foco de muitos grupos de pesquisa uma vez que estes íons desempenham um papel importante na transdução de sinal e de armazenamento de energia em sistemas biológicos (Jin e Zhang, 2011).

Outro ânion extensivamente estudado é o cianeto (CN^-) por ser frequentemente utilizado na síntese de produtos químicos orgânicos, polímero, metalurgia, bem como na extração de ouro. Além do mais, é bastante conhecido pela sua toxicidade para o meio ambiente e para os mamíferos podendo levar esses a convulsões, estado mental alterado (confusão, desorientação) e eventual morte. A intoxicação por CN^- pode ser através de várias rotas como inalação, ingestão, administração parenteral e dérmica ou até mesmo contato conjuntival (Nelson, 2006).

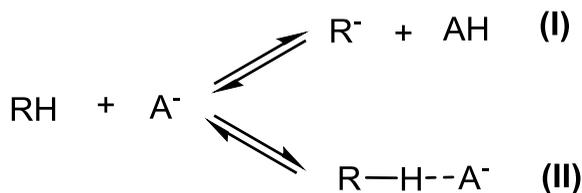
O limite de detecção estabelecido pela OMS é de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ (W.H.O., 2008).

O desenvolvimento de métodos para detectar o ânion sulfeto (S^{2-}) tem apresentado grande importância, pois este ânion, um poluente tóxico comum, pode ser amplamente encontrado nas amostras de água e águas residuais, não só devido às atividades da indústria e da agricultura, mas também graças à redução microbiana de sulfato por uma bactéria aeróbica. Os sais de sulfeto são utilizados em fluxos de resíduos industriais para controlar os níveis de vários metais tóxicos (mercúrio, chumbo) descarregados no meio ambiente, uma vez que muitos sulfetos metálicos são insolúveis e precipitam (Prodromidis *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2013). A exposição contínua ao S^{2-} pode causar perda de consciência, irritação das mucosas até mesmo sufocamento (Lee e Kim, 2016). Além do mais, suas formas protonadas HS^- e H_2S são ainda mais tóxicas. Em baixas concentrações, o H_2S pode causar irritação nos olhos, falta de ar, dor de garganta, perda de apetite, cefaleia, irritabilidade perda de memória e vertigem. Já em concentrações altas pode causar danos nos olhos, perda de olfato, edema pulmonar, convulsões e pode levar à morte em questão de minutos (Camargo *et al.*, 2005). A concentração máxima permitida de H_2S pela OMS em água potável é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (W.H.O., 1996). Apesar disso, H_2S foi recentemente reconhecido como o terceiro *gasotransmissor* juntamente com o monóxido de carbono (CO) e óxido nítrico (NO) e desempenha um importante papel fisiológico em muitos processos biológicos (Wang *et al.*, 2013). A existência das formas do sulfeto é dependente do pH, pois o H_2S é um ácido fraco que em água se ioniza em HS^- e S^{2-} (Wang *et al.*, 2013).

Dentre os dispositivos ópticos utilizados para a detecção de analitos aniônicos podem ser destacados os *quimiossensores*, os quais são fundamentados em reações ácido-base ou interações por ligações de hidrogênio, e os *quimiodosímetros*.

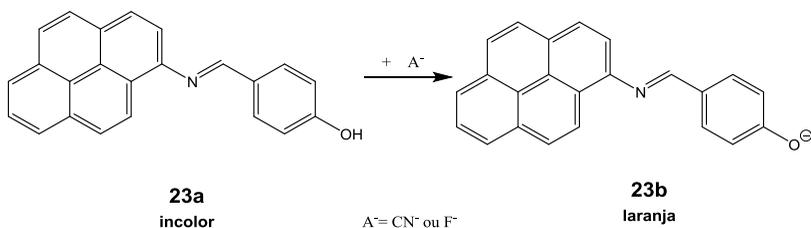
Os quimiossensores mais simples que podem ser concebidos utilizam grupos doadores de próton (OH, NH, SH), os quais podem interagir fortemente com o analito aniônico por transferência de próton ou mais fracamente por ligação de hidrogênio. A interação quimiossensor-ânion provoca mudança de coloração ou na fluorescência sinalizando assim a presença do analito (**Figura 5**).

Figura 5. Representação geral de interações de um quimiossensor ácido-base com uma espécie aniônica, fundamentado em reação ácido-base (I) ou interações por LH (II).



Machado e colaboradores utilizaram o 4-(piren-1-ilimino) metilfenol **23a** (**Figura 6**) como um quimiossensor para a detecção de ânions. O composto **23a** é incolor em DMSO e torna-se laranja devido à desprotonação utilizando hidróxido de tetra-*n*-butilamônio, gerando a espécie **23b**. Quando diversos ânions são adicionados individualmente nas soluções de **23a**, somente CN^- e F^- foram responsáveis pelo aparecimento da coloração laranja, ou seja, estes ânions foram básicos o bastante para desprotonar o composto e gerar o fenolato **23b**. Após a adição de 10% de água à solução, somente o CN^- foi capaz de desprotonar o composto, tornando desta forma o sistema altamente seletivo para este ânion (Buske *et al.*, 2015).

Figura 6. Desprotonação do composto **23a** por CN^- ou F^- .

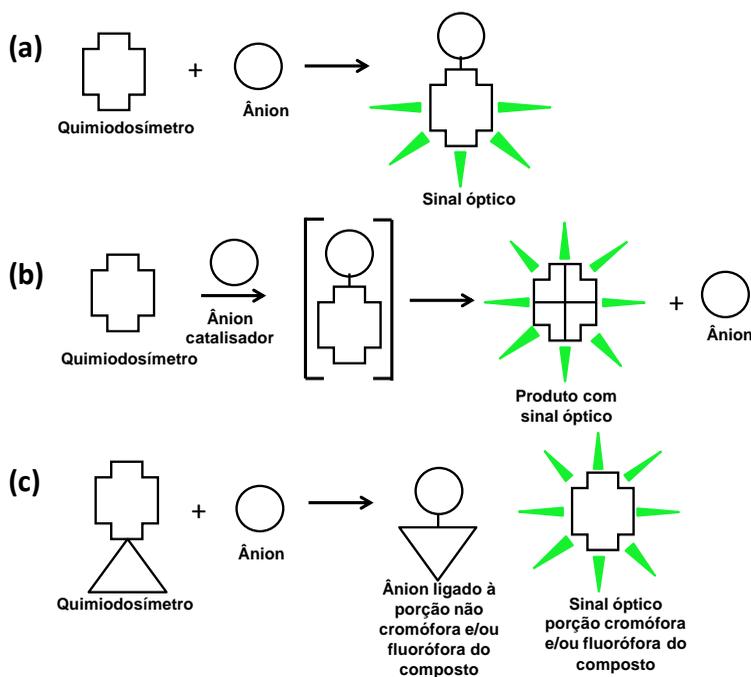


Fonte: (Buske *et al.*, 2015)

Os quimiodosímetros envolvem o uso de reações irreversíveis induzidas por um ânion altamente nucleofílico, como CN^- e F^- , e uma molécula ou sistema que apresente um sítio elétron-deficiente. Essas reações resultam em transformações químicas significativas, as quais envolvem a clivagem e formação de diversas ligações covalentes. Este tipo de sistema de detecção vem atraindo bastante interesse devido a sua

alta sensibilidade e resposta rápida (Quang e Kim, 2010). Existem três tipos de quimiodosímetros que são estipulados conforme a sua interação com o analito aniônico: (a) o ânion se liga covalentemente ao quimiodosímetro promovendo a mudança de cor ou banda de emissão de fluorescência, (b) o ânion interage com o quimiodosímetro, catalisando uma reação e acarretando uma mudança espectral e (c) o ânion reage com o quimiodosímetro, liberando um grupo cromóforo ou fluoróforo (**Figura 7**).

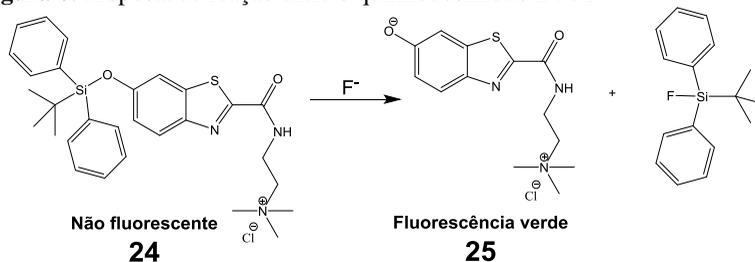
Figura 7. Ilustração das três estratégias baseadas em quimiodosímetros (ver texto).



Recentemente tem-se planejado quimiodosímetros embasados na ligação silil-éter, a partir de grupos silil como trimetilsilil (TMS), triisopropilsilil (TIPS), *tert*-butildimetilsilil (TBS), *tert*-butildifenilsilil (TBDPS) que são tipicamente utilizados para proteger grupos hidroxila em síntese orgânica (Gai *et al.*, 2015). Como por exemplo, para a detecção de F⁻, Li *et al.* sintetizaram o quimiodosímetro **24**. O composto foi utilizado na concentração de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato salino

(pH = 7,2). Com a adição de diversos ânions (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , NO_2^- , N_3^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ e SO_4^{2-}) somente o F^- foi capaz de clivar a ligação O-Si, ocorrendo a formação da espécie fluorescente **25** e reagindo em apenas 2 min (**Figura 8**) (Li *et al.*, 2014).

Figura 8. Proposta de reação entre o quimiodosímetro **24** e F^- .



Fonte: (Li *et al.*, 2014).

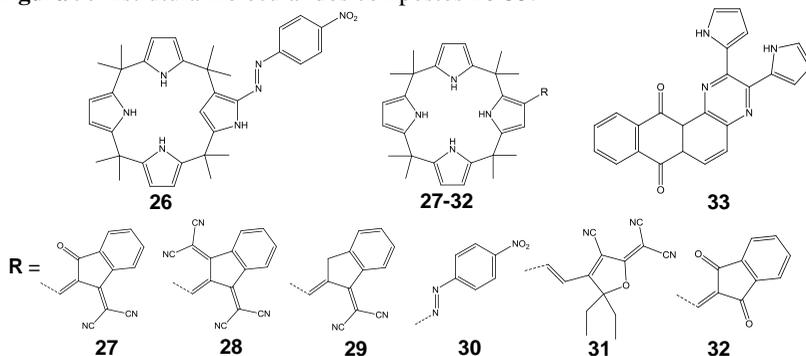
Recentemente tem-se buscado o desenvolvimento de matrizes de quimiossensores diferenciais para a identificação e quantificação de vários analitos. Nesta estratégia, é utilizado um conjunto de quimiossensores, como dispositivos ópticos, onde cada um pode responder a um número diferente de analitos. Assim esses dispositivos ópticos da matriz não necessitam ser individualmente altamente seletivos a um determinado analito (Rankin *et al.*, 2015). A identificação dos analitos também não pode ser obtida através de um único dispositivo óptico, ou seja, é necessário um padrão distinto de respostas produzido através de vários dispositivos que podem no seu conjunto fornecer uma impressão digital, permitindo assim a identificação dos diversos analitos.

As matrizes de dispositivos ópticos são utilizadas em narizes e línguas eletrônicas e em *biochips*, sendo que podem analisar analitos simples (compostos orgânicos voláteis) e analitos mais complexos (e.g., analitos presentes em café e em creme dental). É uma técnica que pode proporcionar uma abordagem fácil, eficiente e sensível para uma rápida detecção de uma grande variedade de analitos, através da mudança de coloração ou fluorescência e que podem ser identificados por imagem digital (Askim *et al.*, 2013).

Palacios e colaboradores apresentaram um conjunto de quimiossensores colorimétricos para detectar analitos aniônicos em meio aquoso (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, Cl^- , Br^- , F^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$, $HP_2O_7^{3-}$, HSO_4^- , HS^-). Os quimiossensores **26-33** (**Figura 9**) foram incorporados em hidrogel de poliuretano e a combinação destes quimiossensores

gerou um padrão único para cada ânion. Os oito compostos utilizados apresentaram seletividade para F^- e $HP_2O_7^{3-}$ ao mesmo tempo que exibiam reações cruzadas significativas para outros ânions como Cl^- , $H_2PO_4^-$ e AcO^- . A interação do ânion com o dispositivo de detecção foi visualmente observada pela mudança de coloração. (Palacios *et al.*, 2007).

Figura 9. Estrutura molecular dos compostos 26-33.



Fonte: (Palacios *et al.*, 2007).

Uma grande variedade de dispositivos ópticos é construída utilizando materiais poliméricos, podendo ser apenas suportes mecânicos para os sensores, como hidrogel e papel (Palacios *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010; Dalapati *et al.*, 2012), ou funcionalizados através de ligações covalentes com compostos orgânicos para então gerar o dispositivo óptico, como sílica mesoporosa e resinas (Ariga *et al.*, 2007). Estes sistemas são desenvolvidos com o intuito de serem reutilizáveis e que possam atuar em soluções aquosas, já que uma grande maioria de quimiossensores é utilizada em meio orgânico.

1.6 MATERIAIS POLIMÉRICOS UTILIZADOS COMO DISPOSITIVOS ÓPTICOS PARA DETECÇÃO DE ANALITOS ANIÔNICOS

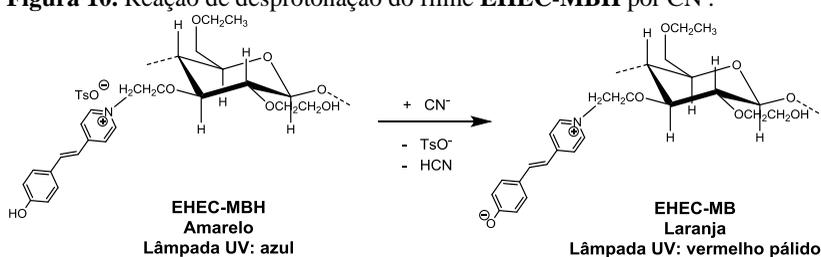
Os polímeros são particularmente atraentes para aplicações como dispositivos ópticos, pois oferecem oportunidades únicas para alcançar sensibilidade e seletividade como consequência dos seus efeitos multivalentes, criação de microdomínios, propriedades físicas e

processabilidade para prover diversos materiais como filmes, revestimentos e membranas (García *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2011; Langton *et al.*, 2016). As propriedades desejadas para tais suportes poliméricos incluem a inércia para com gases e líquidos, elevada área superficial (para incorporar corante suficiente) e transparência óptica ou alta refletividade. Assim, diversos trabalhos já foram relatados na literatura envolvendo polímeros funcionalizados para a construção de dispositivos ópticos. Serão discutidos a seguir exemplos de materiais funcionalizados a base de celulose, resina de Merrifield e sílica mesoporosas e suas aplicações em dispositivos ópticos na detecção de uma variedade de analitos, considerando-se que estes materiais serão utilizados na presente Tese.

1.6.1 Sistemas ópticos de detecção baseados em celulosas modificadas

A funcionalização de polímeros naturais com moléculas que possuem propriedades cromogênicas ou fluorogênicas vem sendo utilizada no desenvolvimento de dispositivos ópticos de detecção. Nandi *et al.* funcionalizaram a etil(hidroxi)etilcelulose (**EHEC**) com a merocianina de Brooker (**MB**) e produziram um filme deste polímero modificado, o qual foi utilizado como um quimiossensor cromogênico e fluorogênico para a detecção seletiva de CN^- em água (**Figura 10**). Inicialmente, o filme apresentava coloração amarela (**EHEC-MBH**) e após imersão em solução aquosa contendo CN^- mudou a coloração para laranja, indicando a desprotonação das unidades merocianínicas (**EHEC-MB**). O mesmo sistema foi exposto à lâmpada UV onde foi observada, inicialmente, fluorescência azul e após contato com solução contendo CN^- ocorreu o aparecimento de cor vermelho-pálida. Além do mais, o filme foi aplicado com sucesso na detecção de CN^- em raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), que são uma fonte bem conhecida de CN^- (Nandi *et al.*, 2014; Nandi *et al.*, 2017).

Figura 10. Reação de desprotonação do filme EHEC-MBH por CN^- .

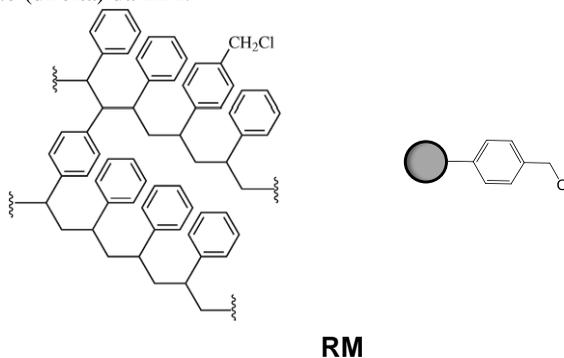


Adaptado de: (Nandi *et al.*, 2014).

1.6.2 Sistemas ópticos de detecção baseados na funcionalização da resina de Merrifield

Outro material com estrutura adequada para permitir funcionalização é a resina de Merrifield (**RM**), um copolímero de estireno e clorometilostireno e que apresenta ligações cruzadas com divinilbenzeno (**Figura 11**). Foi desenvolvida na década de 60 por Robert Bruce Merrifield, quem utilizou este polímero como suporte na síntese de peptídeos, dando origem à metodologia da síntese orgânica em fase sólida (SOFS) (Merrifield, 1963). Os carbonos ligados aos átomos de cloro correspondem a centros eletrofílicos, os quais ao serem atacados por espécies nucleofílicas levam a sistemas poliméricos funcionalizados. A versatilidade da **RM** é conferida pelo fato de que ela é insolúvel em água e em todos os solventes orgânicos. Isso permite que reações sejam executadas em fase sólida, com a fácil separação e purificação de reagentes, intermediários e produtos de reação.

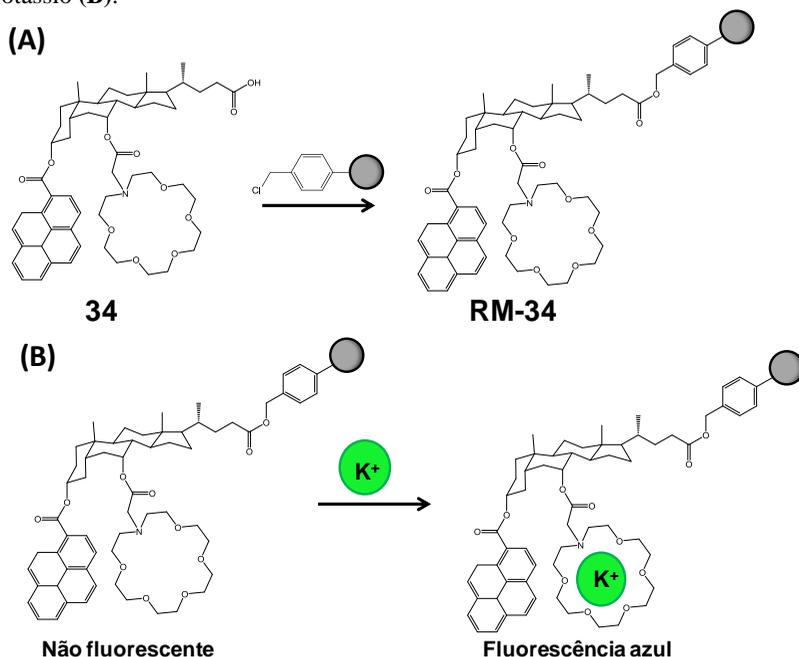
Figura 11. Estrutura molecular da unidade de repetição (esquerda) e representação (direita) da **RM**.



A **RM** é uma resina insolúvel em todos os solventes orgânicos, porém apresenta grande capacidade de intumescimento, podendo aumentar em até cinco vezes o seu volume em relação ao seu volume inicial, o que permite maior exposição dos átomos de cloro para que a reação desejada ocorra (Marquardt e Eifler-Lima, 2001). A resina apresenta boas propriedades de intumescimento em solventes como CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF, THF e dioxano (Forns e Albericio, 2001). Atualmente, podem-se encontrar diversas resinas de Merrifield no mercado com tamanhos, concentrações de ligações cruzadas e quantidade de grupos cloro variadas, sendo que estas modificações podem alterar a resistência e o intumescimento do material.

A **RM** também é utilizada no desenvolvimento de dispositivos ópticos para detecção de metais. Nath e Maitra imobilizaram o composto **34** na resina (**Figura 12A**) para utilizar como sistema óptico para a detecção de potássio. As esferas (**RM-34**) foram agitadas com KClO_4 em uma mistura de acetonitrila/tolueno (1:4) e através da microscopia de fluorescência foi verificado o surgimento de fluorescência de cor azul na presença de potássio, como representado na **Figura 12B** (Nath e Maitra, 2006).

Figura 12. Representação esquemática da imobilização do composto **34** na resina de Merrifield (**A**) e proposta de reação do dispositivo óptico e o íon potássio (**B**).



Adaptado de: (Nath e Maitra, 2006).

Além da utilização da **RM** no desenvolvimento de dispositivos ópticos para a detecção de analitos catiônicos, esta também foi utilizada no estudo de polaridade do meio. Fichou e colaboradores funcionalizaram a resina com o **CR** para detectar solventes puros (Fichou *et al.*, 1995). O solvatocromismo negativo do **CR** também ocorre quando o corante está ancorado na resina, com exceção da água uma vez que a resina é altamente hidrofóbica e impede que as moléculas de água se difundam e solvatem o corante ancorado.

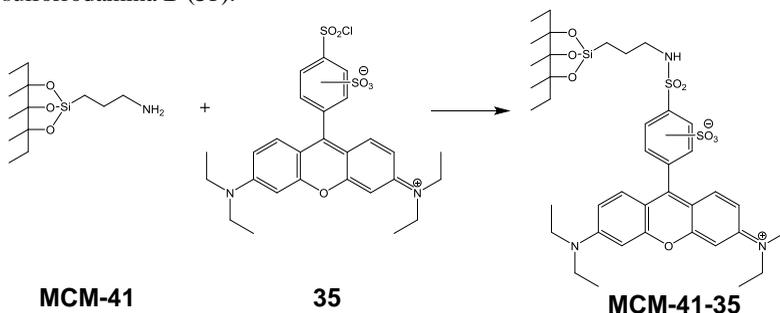
1.6.3 Dispositivos ópticos de detecção fundamentados em materiais mesoporosos inorgânicos a base de sílica

Os materiais mesoporosos inorgânicos têm sido aplicados para formar híbridos inorgânico-orgânicos aplicados em protocolos de detecção. A utilização de sílica mesoporosa com corantes ancorados

covalentemente possui diversas vantagens importantes como dispositivo óptico sólido: (a) a grande área superficial que permite alto grau de funcionalização, o qual levará à alta sensibilidade do sólido final; (b) os poros bem definidos que podem propiciar uma melhor acessibilidade dos analitos alvos às espécies ancoradas; e (c) a fácil preparação e reciclagem (Kim *et al.*, 2011).

Martínez-Máñez e colaboradores utilizaram a sílica mesoporosa **MCM-41** para ancorar a sulforrodamina B (**35**), gerando o sensor **MCM-41-35** (**Figura 13**) para determinação de F^- em mistura acetonitrila:água 7:3 (v/v) tamponada para pH = 2,5. A presença de F^- provoca a destruição do suporte de sílica e consequentemente a liberação do corante para a solução. Desta forma, após 30 min da exposição da sílica funcionalizada ao analito aniônico foi observado o surgimento de coloração rosa na solução, referente à sulforrodamina B liberada. O dispositivo óptico foi aplicado com sucesso na determinação de F^- em cremes dentais (Descalzo *et al.*, 2002).

Figura 13. Funcionalização da sílica mesoporosa **MCM-41** com a sulforrodamina B (**35**).

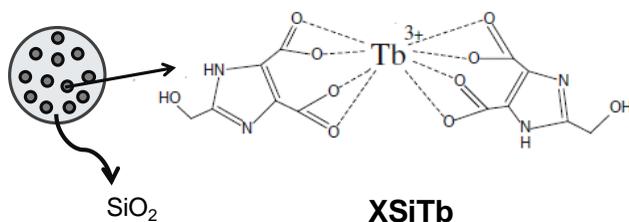


Fonte: (Descalzo *et al.*, 2002).

O xerogel a base de sílica também apresenta potencialidade como suporte na construção de dispositivos ópticos já que possui grande área superficial, rigidez física e estabilidade térmica, além de sua preparação ser de baixo custo e simples. É um material com estrutura desordenada e pode ser sintetizado pelo método sol-gel que consiste nas reações de hidrólise e condensação do silicato para formar as pontes de siloxano. A suspensão coloidal (sol) de espécies de silicatos condensados pode, eventualmente, se interconectar como uma rede tridimensional e ramificada transformando-se em um gel, o qual após secagem, em condições brandas, leva à formação do xerogel (Samiey *et al.*, 2014).

A sílica mesoporosa com estrutura desordenada vem sendo amplamente estudada devido as suas possíveis aplicações como materiais adsorventes, carreadores de fármacos, catalisadores e sensores (Ciriminna *et al.*, 2013). Por exemplo, Tan e colaboradores desenvolveram um xerogel de sílica e térbio (**XSiTb**) para o reconhecimento de ânions (H_2PO_4^- , HSO_4^- , F^- , Br^- , Cl^- e I^-) e cátions (Cu^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+}) em água, como apresentado na **Figura 14**. Os pesquisadores observaram que o xerogel possui fluorescência de cor verde e que ocorre a supressão desta fluorescência quando H_2PO_4^- e Cu^{2+} são adicionados (Tan *et al.*, 2011).

Figura 14. Representação do xerogel **XSiTb**.



2 OBJETIVOS

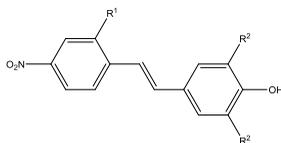
2.1 OBJETIVO GERAL

A presente Tese teve como objetivo a síntese e a caracterização dos compostos **7a** e **9a-14a** para serem utilizados, na sua forma desprotonada, como sondas pericrômicas para avaliar sua potencialidade no estudo de polaridade de solventes puros e misturas binárias de solventes. Buscou-se ainda desenvolver dispositivos ópticos, utilizando a resina de Merrifield (**RM**) funcionalizada com a **MB** e seus derivados e diversos xerogéis funcionalizados com a **MB**, para a aplicação em sistemas de detecção de analitos aniônicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar os (*E*)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos **7a**, **9a-14a** e os precursores da **MB** e de seus derivados (compostos **15-19**);
- b) caracterizar os compostos dos item (a) utilizando as técnicas de IV, RMN de ¹H, RMN de ¹³C e espectrometria de massas de alta resolução (EMAR);
- c) realizar estudos de espectrofotometria de UV-vis com os compostos **7a** e **9a-14a**, em sua forma desprotonada, em solventes de diferentes polaridades;
- d) interpretar o comportamento solvatocrômico dos compostos do item (c) através da escala $E_T(30)$ de Reichardt e nas estratégias multiparamétricas de KAT e de Catalán;
- e) estudar e interpretar o comportamento solvatocrômico do composto **9a** desprotonado em misturas binárias de solventes;
- f) funcionalizar a **RM** utilizando os compostos **15-19**;
- g) realizar a sililação das resinas funcionalizadas do item (g);
- h) caracterizar as resinas funcionalizadas dos itens (f) e (g) utilizando as técnicas de IV, MEV, microscopia óptica, microscopia confocal e TGA;
- i) sintetizar xerogéis variando o catalisador e proporção dos componentes orgânico/inorgânico na presença e na ausência do tensoativo CTABr;
- j) funcionalizar os xerogéis sintetizados no item (i) utilizando o precursor da **MB**, o composto **15**;
- k) caracterizar os xerogéis sintetizados no item (i) e funcionalizados no item (j) através das técnicas de IV, TGA, adsorção/dessorção, MEV e medidas de ângulo de contato.

- l) formar filmes de alginato de cálcio com os xerogéis funcionalizados do item (j);
 m) caracterizar os filmes formados no item (l) por MEV;
 n) avaliar a potencialidade dos filmes de alginato de cálcio com xerogel funcionalizado no desenvolvimento de dispositivos ópticos e/ou fluorescentes para a detecção de analitos aniônicos.



7a: R¹=H; R²=CH₃

9a: R¹=H; R²=C₆H₅

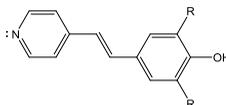
10a: R¹=NO₂; R²=C₆H₅

11a: R¹=H; R²=F

12a: R¹=NO₂; R²=F

13a: R¹=H; R²=OCH₃

14a: R¹=NO₂; R²=OCH₃



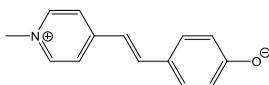
15: R=H

16: R=CH₃

17: R=OCH₃

18: R=C₆H₅

19: R=Br



MB

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses, purificações e caracterizações são de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Vetec, Lafan e Synth). Os solventes foram armazenados sobre peneira molecular (4 Å, Sigma-Aldrich). A peneira molecular foi previamente ativada por meio de aquecimento em forno elétrico (Philco) à temperatura de 210 °C por 24 h. A resina de Merrifield (Sigma-Aldrich) apresentou tamanho de 50-100 mesh e continha 2,5-4,0 mmol de cloro por grama de resina.

Para o acompanhamento das reações foram utilizadas placas de cromatografia em camada delgada (CCD) (Macherey-Nagel) e uma lâmpada de UV para revelação. Nas purificações por coluna cromatográfica utilizou-se sílica gel 60 (70-230 mesh; Macherey-Nagel).

Os ânions estudados (HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- e BF_4^-) em soluções de CHCl_3 foram utilizados na forma de sais de tetra-*n*-butilamônio com pureza superior a 95-99%. Nos estudos espectrofotométricos realizados em solução aquosa de surfactante, os ânions (HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , sulfeto e N_3^-) foram utilizados na forma de sais de sódio e potássio com uma pureza superior a 97-99%. Todos os ânions também foram adquiridos de fontes comerciais (Vetec, Fluka e Sigma-Aldrich). Os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros de absorção de UV-vis foram obtidos no espectrofotômetro de UV-vis de arranjo de diodo da Hewlett Packard modelo 8452A acoplado a um banho de água termostaticado Micro Química MQBTC 99-29 e no espectrofotômetro Cary 60 (Agilent Technologies).

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando o espectrofotômetro portátil Ocean Optics USB 2000 (pertencente ao Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos – LOOSA), com lâmpada de UV como fonte de excitação, e o espectrofluorímetro modelo Hitachi F4500 equipado com uma cela termostatizada a $25,0 \pm 0,1$ °C sendo as fendas de excitação e emissão do monocromador ajustadas para 5 nm.

A síntese empregando irradiação por micro-ondas foi realizada no Laboratório de Metodologia e Síntese Orgânica (MesoLab), utilizando um reator monomodo, CEM Explorer, com sensor de temperatura de IV, utilizando tubos de vidro com capacidade de 10 mL, específicos para o aparelho, e com os parâmetros, como temperatura (°C), potência (W), pressão (psi) e tempo (min) previamente programados no equipamento.

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram realizados nos espectrômetros Bruker modelo AC200 200 MHz e Varian NMR AS 400 MHz, modelo Mercury Plus (localizados na Central de Análises-UFSC) utilizando como solventes CDCl_3 , acetona- d_6 e DMSO-d_6 . Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em ppm em relação ao sinal do solvente. As multiplicidades (s = simpleto, d = duplete, dd = duplo duplete, m = multiplete) e as constantes de acoplamento (J) foram calculadas em Hz.

Os espectros de IV foram obtidos utilizando o espectrofotômetro IR-PRESTIGE 21 da Shimadzu, disponível no Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (POLIMAT), e as amostras foram preparadas na forma de pastilha de KBr.

Os pontos de fusão foram medidos em um aparelho de medição de ponto de fusão da marca Didática SP (modelo MQAPF-302) e não foram corrigidos.

As análises usando espectrometria de massa de alta resolução foram realizadas no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) utilizando o instrumento microOTOF-Q II 10243, da Bruker.

As análises térmicas foram feitas em analisador termogravimétrico TGA-50 (Shimadzu) da Central de Análises-UFSC. Os experimentos foram realizados em cela de platina com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} de 25 a 600 °C em atmosfera de nitrogênio. Anteriormente às análises, as amostras foram secas sob vácuo por 24 h.

As análises de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro foram realizadas na Central de Análises do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC através do

Quantachrome Instruments – Autosorb-1, utilizando nitrogênio como adsorvente.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no microscópio HITACHI modelo TM3030 (localizado no Núcleo de Pesquisa de Materiais Cerâmicos e Compósitos–CERMAT) e no microscópio JEOL modelo JSM-6390LV (localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica–LCME) com voltagem de aceleração de 5 a 15 kV.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no microscópio JOEL modelo JEM-10111 (localizado no LCME) utilizando voltagem de aceleração de 100 kV.

As imagens de microscopia óptica foram obtidas utilizando o estereoscópio da marca Motic, modelo SMZ-168 com um *tablet* com câmera acoplada, da marca BestScope, modelo BLC-250 disponível no POLIMAT.

As análises de microscopia confocal foram realizadas no LCME usando um microscópio Leica modelo DMI6000 B, com laser de diodo na linha UV 405 nm, de argônio nas linhas 458, 476, 488, 496 e 514 nm e de He-Ne, nas linhas de 543, 594 e 633 nm.

As imagens fotográficas foram obtidas utilizando a câmera fotográfica Nikon Coolpix p510.

3.3 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES

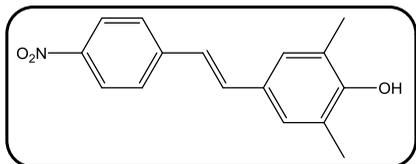
O corante de Reichardt (**CR**) foi sintetizado conforme descrição da literatura(Osterby e Mckelvey, 1996).

O precursor 2,4-dinitrotolueno foi preparado através de reação de nitração descrita na literatura (Vogel *et al.*, 1978). O brometo de 4-nitrobenziltrifenilfosfônio foi sintetizado fundamentando-se na rota sintética descrita por Sá e colaboradores (Meier *et al.*, 2012). O ácido 4-nitrofenil acético foi preparado através da reação de hidrólise de 4-nitrofenil acetonitrila descrita por Padalkar e Sekar (Padalkar e Sekar, 2012).

A reação de formilação do 2,6-dimetilfenol levou à obtenção do 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído enquanto a formilação do 2,6-difenilfenol permitiu obter o 3,5-difenil-4-hidroxibenzaldeído, baseando-se na metodologia descrita por Smith (Smith, 1972). 2,6-Difluorofenol foi formilado para obter o 3,5-difluoro-4-hidroxibenzaldeído segundo metodologia descrita na literatura (Lawrence *et al.*, 2003). Já o 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldeído foi obtido através da reação de bromação

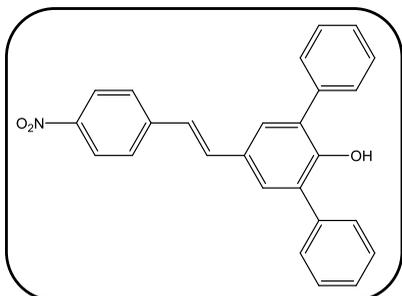
do 4-hidroxibenzaldeído, conforme descrição de Mahajan e colaboradores (Mahajan *et al.*, 2012)

3.3.1 (E)-2,6-Dimetil-4-(4-nitroestiril)fenol (7a)



Em um balão foram adicionados brometo de 4-nitrobenziltrifenilfosfônio (0,48 g, 1 mmol), 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído (0,15 g, 1 mmol), NaHCO₃ (0,42 g, 5 mmol), H₂O (5 mL) e DMSO (4 mL) e a mistura reacional foi agitada por 120 h a 25 °C. Em seguida, a reação foi neutralizada com HCl (1 mol L⁻¹), extraída com CH₂Cl₂ (3 vezes) e lavada duas vezes com H₂O. A fase orgânica foi seca com MgSO₄, filtrada e concentrada a vácuo. O composto foi purificado por coluna cromatográfica usando *n*-hexano/acetato de etila (65: 35 v/v) como eluente e recristalizado em 2-propanol. O produto é um sólido amarelo com 40% de rendimento; p.f. obtido: 138-139 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$): 3443 (O-H), 2919 (-C-H), 1589, 1513, e 1489 (C=C), 1338 (N=O); RMN de ¹H (200 MHz, acetona-d₆) δ/ppm : 8,19 (2H, *d*, *J* = 9,0 Hz), 7,77 (2H, *d*, *J* = 9,0 Hz), 7,60 (1H, *s*), 7,37 (1H, *d*, *J* = 16,7 Hz), 7,27 (2H, *s*), 7,16 (1H, *d*, *J* = 16,7 Hz), 2,25 (6H, *s*); espectro de massa: ESI-MS, *m/z*: [M-H]: 268,0968 (teórico), 268,0966 (experimental).

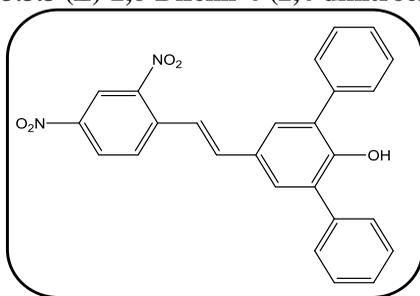
3.3.2 (E)-2,6-Difenil-4-(4-nitroestiril)fenol (9a)



Em um balão foram adicionados brometo de 4-nitrobenziltrifenilfosfônio (0,48 g, 1 mmol), 3,5-difenil-4-hidroxibenzaldeído (0,28 g, 1 mmol), NaHCO₃ (0,42 g, 5 mmol), H₂O (5 mL) e DMSO (4 mL) e a mistura reacional foi agitada por 96 h a 25 °C. Em seguida, a reação foi neutralizada com HCl (1 mol L⁻¹), extraída com acetato de etila (3 vezes) e lavada quatro vezes com H₂O. A fase orgânica foi seca com MgSO₄, filtrada e concentrada a vácuo. O composto foi purificado por coluna cromatográfica usando CH₂Cl₂ como eluente e recristalizado em 2-propanol e acetona. O produto é um sólido amarelo com 33% de

rendimento; p.f obtido: 176-178 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$): 3508 (O–H), 3033 (=C–H), 1587, 1503 e 1466 (C=C), 1336 (N=O); RMN de 1H (400 MHz, acetona- d_6) δ/ppm : 8,20 (2H, *d*, $J = 9,0$ Hz), 7,80 (2H, *d*, $J = 9,0$ Hz), 7,61-7,53 (7H, *m*), 7,49-7,43 (5H, *m*), 7,38-7,31 (3H, *m*); RMN de ^{13}C (100 MHz, acetona- d_6) δ/ppm : 152,72, 147,74, 146,13, 139,57, 134,30, 131,83, 130,94, 130,48, 130,30, 129,80, 128,71, 128,14, 125,76, 125,28; espectro de massa: APPI-MS: m/z [M]: 393,1359 (teórico), 393,1363 (experimental).

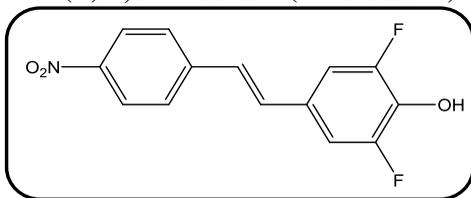
3.3.3 (E)-2,6-Difenil-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (10a)



Em um tubo de vidro especial para micro-ondas foram adicionados 2,4-dinitrotolueno (0,24 g, 1,3 mmol), 3,5-difenil-4-hidroxibenzaldeído (0,37 g, 1,3 mmol) e pirrolidina (100 μ L, 1,2 mmol). A reação foi irradiada por micro-ondas por 25 min, com temperatura de 85 °C, utilizando 100 W de

potência e pressão de 50 psi. O composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando *n*-hexano/acetato de etila (50:50 v/v) como eluente. O produto é um sólido laranja com 38% de rendimento; p.f. obtido: 140-142 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$): 3512 (O–H), 3084 (=C–H), 1589, 1519 e 1466 (C=C), 1334 (N=O); RMN de 1H (400 MHz, acetona- d_6) δ/ppm : 8,71 (1H, *d*, $J = 2,0$ Hz), 8,45 (1H, *dd*, $J = 2,0$ Hz e $J = 9,0$ Hz), 8,25 (1H, *d*, $J = 9,0$ Hz), 7,74 (1H, *s*), 7,64-7,53 (8H, *m*), 7,45-7,41 (4H, *m*), 7,36-7,32 (2H, *m*); RMN de ^{13}C (100 MHz, acetona- d_6) δ/ppm : 153,54, 148,83, 147,24, 139,97, 139,30, 138,81, 131,97, 131,12, 130,90, 130,87, 130,14, 129,82, 128,81, 128,29, 121,71, 120,40; espectro de massa: APPI-MS: m/z [M]: 438,1210 (teórico), 438,1205 (experimental).

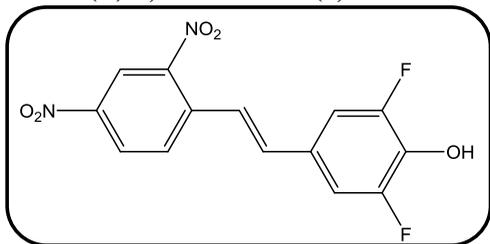
3.3.4 (E)-2,6-Difluoro-4-(4-nitroestiril)fenol (11a)



Em um balão foram adicionados ácido 4-nitrofenil acético (0,145 g, 0,8 mmol), 3,5difluoro-4-hidroxibenzaldeído (0,093 g, 0,6 mmol) e piperidina (40 μ L, 0,4 mmol) e

refluxados a 130-140 $^{\circ}$ C por 50 min, sob atmosfera de argônio. A temperatura foi reduzida para 100-110 $^{\circ}$ C e foi adicionado 1,2 mL da mistura etanol: H₂O (3:1) com 5 gotas de ácido acético, deixando em refluxo por 90 min. A reação foi resfriada e o precipitado foi filtrado e lavado com etanol gelado. O produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando *n*-hexano/acetato de etila (30:70, v/v) como eluente. O produto é um sólido amarelo com 75% de rendimento; p.f. obtido: 182-184 $^{\circ}$ C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$): 3368 (O-H), 3106 (=C-H), 1591, 1537 e 1511 (C=C), 1347 (N=O); RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) δ /ppm: 9,24 (1H, s), 8,23 (2H, d, *J* = 9,0 Hz), 7,82 (2H, d, *J* = 9,0 Hz), 7,42 (1H, d, *J* = 16,4 Hz), 7,37-7,29 (3H, m); RMN de ¹³C (100 MHz, acetona-d₆) δ /ppm: 155,28 (C, *d*, *J*_{CF} = 242,0 Hz), 155,21 (C, *d*, *J*_{CF} = 242,0 Hz), 152,80, 148,28, 145,32, 135,65, 132,60, 128,50, 127,82, 125,29, 111,64 (C, *dd*, *J*_{CF} = 14,7 e 7,3 Hz); espectro de massa: ESI-MS: *m/z* [M-H]: 276,0467 (teórico), 276,0468 (experimental).

3.3.5 (E)-2,6-Difluoro-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (12a)

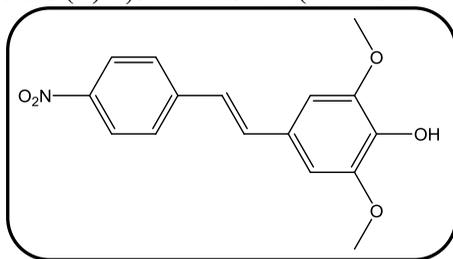


Em um balão foram adicionados 2,4-dinitrotolueno (0,17 g, 0,9 mmol), 3,5-difluoro-4-hidroxibenzaldeído (0,15 g, 0,9 mmol) e pirrolidina (62 μ L, 0,8 mmol). A mistura reacional foi

refluxada a 80-85 $^{\circ}$ C por 23 h. O produto foi purificado por coluna cromatográfica usando *n*-hexano/ acetato de etila (50:50, v/v) como eluente. O produto obtido é um sólido amarelo com 20% de rendimento; p.f. obtido: 198-200 $^{\circ}$ C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$): 3456 (O-H), 3096 (=C-H), 1698, 1533 e 1523 (C=C), 1354 (N=O); RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) δ /ppm: 9,41 (1H, s), 8,77 (1H, d, *J* = 2,4 Hz),

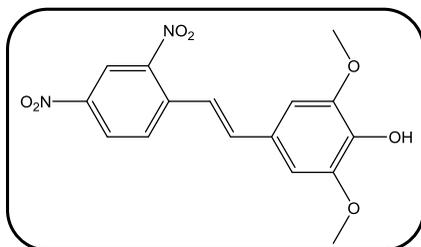
8,52 (1H, *dd*, $J = 2,4$ e $9,0$ Hz), 8,24 (1H, *d*, $J = 9,0$ Hz), 7,56 (1H, *d*, $J = 16,1$ Hz), 7,48 (1H, *d*, $J = 16,1$ Hz), 7,42-7,34 (2H, *m*); RMN de ^{13}C (100 MHz, acetona- d_6) δ /ppm: 155,23 (C, *d*, $J_{\text{CF}} = 242,0$ Hz), 152,76 (C, *d*, $J_{\text{CF}} = 242,0$ Hz), 149,14, 147,88, 139,35, 136,86, 130,63, 128,46, 122,71, 121,66, 112,34 (C,*dd*, $J_{\text{CF}} = 14,7$ e $7,3$ Hz); espectro de massa: ESI-MS: m/z [M-H]: 321,0318 (teórico), 321,0322 (experimental).

3.3.6 (E)-2,6-Dimetoxi-4-(4-nitroestiril)fenol (13a)



A síntese foi realizada segundo a metodologia descrita por Lee (Lee, 1995). Em um balão foram adicionados ácido 4-nitrofenil acético (0,145 g, 0,8 mmol), 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído (0,107 g, 0,6 mmol) e piperidina (40 μL , 0,4 mmol). A mistura reacional foi refluxada a 130-140 $^{\circ}\text{C}$ por 50 min, sob atmosfera de argônio. A temperatura foi reduzida para 100-110 $^{\circ}\text{C}$, sendo adicionados 1,2 mL da mistura etanol: H_2O (3:1) com 5 gotas de ácido acético, deixando em refluxo por 2 h. A reação foi resfriada e o precipitado foi filtrado e lavado com etanol gelado. O produto é um sólido de cor laranja com 72% de rendimento; p.f. obtido: 178-180 $^{\circ}\text{C}$; p.f. da literatura: 186-187 $^{\circ}\text{C}$ (Lee, 1995); IV (KBr, $\bar{\nu}_{\text{max}}$ / cm^{-1}): 3537 (O-H), 3013 (=C-H), 2942 (-C-H), 1634, 1593 e 1506 (C=C), 1378 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) δ /ppm: 8,21 (2H, *d*, $J = 8,8$ Hz), 7,78 (2H, *d*, $J = 8,8$ Hz), 7,60 (1H, *s*), 7,44 (1H, *d*, $J = 16,1$ Hz), 7,27 (1H, *d*, $J = 16,1$ Hz), 7,01 (2H, *s*), 3,88 (6H, *s*).

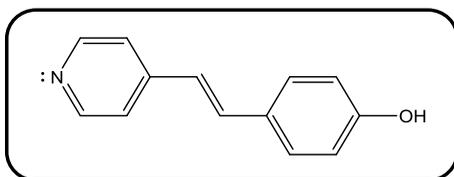
3.3.7 (E)-2,6-Dimetoxi-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (14a)



A síntese foi realizada segundo a metodologia descrita por Lee (Lee, 1995). Em um balão foram adicionados 2,4-dinitrotolueno (0,5 g, 2,7 mmol), 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído (0,5 g, 2,7 mmol) e pirrolidina (180 μL , 2,2 mmol). A seguir, foi efetuado um refluxo a 70-75 $^{\circ}\text{C}$ por 21 h. O

composto foi purificado por coluna cromatográfica usando *n*-hexano/acetato de etila (50:50, v/v) como eluente. O produto é um sólido de cor laranja com 30% de rendimento; p.f. obtido: 250-252 °C (degradação); p.f. da literatura: 272-273 °C (degradação) (Lee, 1995); IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3463 (O-H), 3016 (=C-H), 2965 (-C-H), 1604, 1592 e 1522 (C=C), 1340 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 8,94 (1H, *s*), 8,71 (1H, *d*, $J = 2,2$ Hz), 8,46 (1H, *dd*, $J = 2,2$ e 8,8 Hz), 8,19 (1H, *d*, $J = 8,8$ Hz), 7,52 (1H, *d*, $J = 16,1$ Hz), 7,35 (1H, *d*, $J = 16,1$ Hz), 6,97 (2H, *s*), 3,81 (6H, *s*).

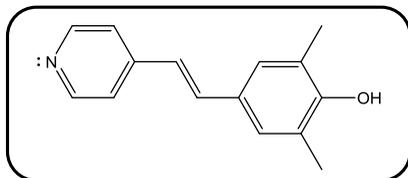
3.3.8 (E)-4-(2-(Piridin-4-il)vinil)fenol (15)



A síntese foi realizada segundo metodologia descrita por Koopmans e Ritter (Koopmans e Ritter, 2007). Foram refluxados 4-metilpiridina (2,44 g,

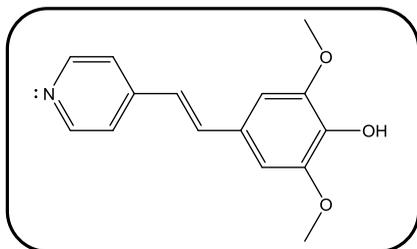
26,2 mmol), 4-hidroxibenzaldeído (4 g, 32,8 mmol) e anidrido acético (5,35 g, 52,4 mmol) a 120-130 °C por 26 h. A mistura reacional foi derramada em um béquer com 260 mL de água gelada e agitada por 60 min. O precipitado foi filtrado, lavado com água e recristalizado em etanol. Logo após, o sólido foi refluxado com 130 mL de uma solução alcoólica de KOH (0,75 mol L $^{-1}$) a 85-90 °C por 90 min. A mistura foi resfriada e foi adicionado ácido acético até pH=6,0. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água gelada. O produto é um sólido bege com 45% de rendimento; p.f. obtido 259-260 °C; p.f da literatura: 258-260 °C (Nandi *et al.*, 2014); IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3440 (O-H), 3069 (=C-H), 1633, 1584 e 1513 (C=C); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 9,78 (1H, *s*), 8,49 (2H, *d*, $J = 5,9$ Hz), 7,48 (4H, *d*, $J = 7,5$ Hz), 7,45 (1H, *d*, $J = 16,4$ Hz), 7,01 (1H, *d*, $J = 16,4$ Hz), 6,80 (2H, *d*, $J = 8,6$ Hz).

3.3.9 (E)-2,6-Dimetil-4-(2-(piridin-4-il)vinil)fenol (16)



Em um balão foram adicionados 4-metilpiridina (0,82 g, 8,75 mmol), 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído (0,88 g, 5,83 mmol) e anidrido acético (1,19 g, 11,66 mmol) e refluxados a 120-127 °C por 44 h. A mistura reacional foi derramada em um béquer com 30 mL de água gelada e agitada por 30 min. A água foi separada do óleo formado e este óleo foi refluxado com 14 mL de uma solução alcoólica de KOH (0,75 mol L⁻¹) a 80-85 °C durante 4,5 h. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente, transferida para um béquer e adicionado ácido acético até atingir pH=6,0. O composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando *n*-hexano/acetato de etila (40:60, v/v) como eluente. O produto é um sólido amarelo com rendimento de 50%; p.f. obtido: 208-209 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3026 (=C-H), 2916 (-C-H), 1627, 1586 e 1548 (C=C); RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 8,57 (1H, *s*), 8,48 (2H, *d*, *J* = 5,1 Hz), 7,47 (2H, *d*, *J* = 5,1 Hz), 7,36 (1H, *d*, *J* = 16,5 Hz), 7,23 (2H, *s*), 6,98 (1H, *d*, *J* = 16,5 Hz), 2,18 (6H, *s*).

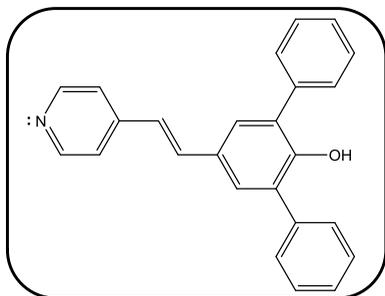
3.3.10 (E)-2,6-Dimetoxi-4-(2-(piridin-4-il)vinil)fenol (17)



Em um balão foram adicionados 4-metilpiridina (0,61 g, 6,58 mmol), 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído (0,80 g, 4,39 mmol) e anidrido acético (0,90 g, 8,79 mmol). Foi feito refluxo a 115-120 °C por 50 h. A mistura reacional foi derramada em um béquer contendo 25 mL de água gelada e agitada por 30 min. Logo após, a água foi separada do óleo formado e este óleo foi refluxado com 25 mL de solução alcoólica de KOH (0,75 mol L⁻¹) a 85-95 °C durante 19 h. A mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente, transferida para um béquer e ácido acético foi adicionado até pH=6,0. O composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando *n*-hexano/acetato de etila (50:50, v/v) como eluente. O produto é um sólido amarelo com 49% de rendimento; p.f. obtido: 150-152 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3353 (O-H), 3028 (=C-H), 2998 (-C-H), 1633, 1584

e 1513(C=C); RMN de ^1H (200 MHz, acetona- d_6) δ /ppm: 8,50 (2H, *dd*, $J = 1,6$ Hz e $J = 4,7$ Hz), 7,46-7,41 (3H, *m*), 7,11 (1H, *d*, $J = 16,4$ Hz), 6,99 (2H, *s*), 3,88 (6H, *s*).

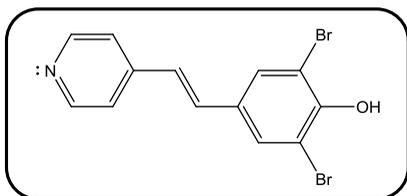
3.3.11 (E)-2,6-Difenil-4-(2-(piridin-4-il)vinil)fenol (18)



Em um balão foram adicionados 4-metilpiridina (0,27 g, 2,91 mmol), 3,5-difenil-4-hidroxibenzaldeído (0,40 g, 1,45 mmol) e anidrido acético (0,59 g, 5,82 mmol). A mistura reacional foi refluxada 115-120 °C por 52 h e a seguir foi derramada em um béquer contendo 13 mL de

água gelada. Após agitação por 30 min, o sólido foi filtrado e refluxado com 8 mL de solução alcoólica de KOH (0,75 mol L⁻¹) a 85-95 °C por 19 h. Após, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e ácido acético foi adicionado até pH=6,0. O composto foi purificado por coluna cromatográfica usando *n*-hexano/acetato de etila (20:80, v/v) como eluente. O produto é um sólido amarelo com 36% de rendimento; p.f. obtido: 231-233 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{\text{max}}$ / cm⁻¹): 3440 (O-H), 3026 (=C-H), 1633,1590 e 1495 (C=C); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 8,64 (1H, *s*), 8,50 (2H, *dd*, $J = 1,6$ Hz e $J = 4,7$ Hz), 7,59-7,44 (13H, *m*), 7,38-7,35 (2H, *m*), 7,20 (1H, *d*, $J = 16,4$ Hz); RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 151,41, 150,04, 144,86, 138,55, 132,76, 131,39, 129,58, 128,91, 128,82, 128,35, 127,21, 123,99, 120,71; espectro de massa: ESI-MS: m/z [M-H]: 348,1383 (teórico), 348,1381 (experimental).

3.3.12 (E)-2,6-Dibromo-4-(2-(piridin-4-il)vinil)fenol (19)



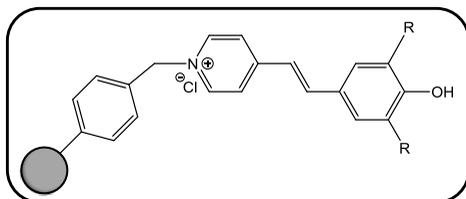
Em um balão foram adicionados 4-metilpiridina (0,53 g, 5,72 mmol), 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldeído (2,0 g, 7,14 mmol) e anidrido acético (1,17 g, 11,43 mmol), sendo a seguir efetuado refluxo a 115-

120 °C por 24 h. A mistura reacional foi derramada em um béquer

contendo 130 mL de água gelada e agitada por 60 min. O precipitado foi filtrado, lavado com água gelada e recristalizado em mistura de etanol/acetona. Em seguida o sólido foi refluxado com 25 mL de solução alcoólica de KOH ($0,75 \text{ mol L}^{-1}$) a $85-95 \text{ }^\circ\text{C}$ por 90 min. A mistura reacional foi então resfriada à temperatura ambiente, transferida para um béquer, e ácido acético foi adicionado até $\text{pH}=6,0$. O precipitado foi filtrado e lavado com água gelada. O produto é um sólido laranja com 50% de rendimento; p.f. obtido: $252-254 \text{ }^\circ\text{C}$. IV (KBr, $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3432 (O–H), 3024 (=C–H), 1633, 1605 e 1596 (C=C); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 8,52 (2H, *d*, $J = 5,5 \text{ Hz}$), 7,85 (2H, *s*), 7,48 (2H, *d*, $J = 5,5 \text{ Hz}$), 7,40 (1H, *d*, $J = 16,4 \text{ Hz}$), 7,19 (1H, *d*, $J = 16,4 \text{ Hz}$).

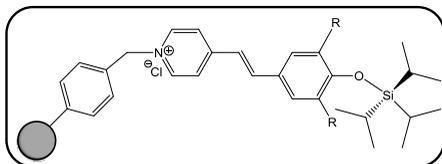
3.3.13 Funcionalização da Resina de Merrifield (RM)

3.3.13.1 Resinas **RM15OH** – **RM19OH**



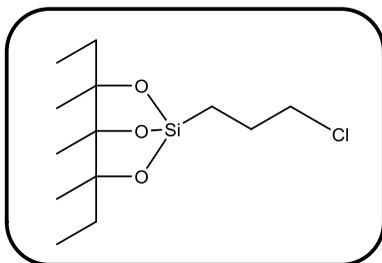
Para cada resina funcionalizada com compostos fenólicos primeiramente 1,2 g da **RM** foi intumescida em 12 mL de DMF por 3 h. Em seguida, foi adicionado o derivado da **MB** correspondente (**15**: 0,096 g, 0,5 mmol; **16**: 0,109 g, 0,5 mmol; **17**: 0,124 g, 0,5 mmol; **18**: 0,035 g, 0,1 mmol; **19**: 0,170 g, 0,5 mmol). A mistura foi agitada por 50 min a $50-53 \text{ }^\circ\text{C}$. A resina foi filtrada e lavada com porções de metanol, etanol, acetato de etila, acetona e clorofórmio. O material foi então colocado em um béquer com clorofórmio e 5 gotas de ácido acético foram adicionadas, deixando agitar por 5 min. Por último a resina foi filtrada, lavada com etanol e deixada na estufa ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) por 3 dias.

3.3.13.2 Resinas **RM15OTIPS** – **RM19OTIPS**



Para cada reação de silição primeiramente, 0,6 g da resina funcionalizada com o derivado da **MB** fenólico correspondente (**RM15OH** – **RM19OH**) foi intumescida em 6 mL de DMF por 3 h. Em seguida, foram adicionados 50 μ L de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (TBAOH). Foi feita agitação por 30 min e então a mistura reacional foi filtrada. A resina foi colocada em um balão com 6 mL de DMF e cloreto de triisopropilsilano (0,058 g, 0,3 mmol) e agitada foi feita por 2,5 h à temperatura ambiente. Por fim, o material foi filtrado, lavado com etanol e deixado na estufa (50 °C) por 3 dias.

3.3.14 Síntese das estruturas de sílica (xerogéis)



Os xerogéis foram sintetizados variando-se os seguintes fatores: as porções inorgânica e orgânica, tipo de catalisador (ácido ou básico) e também na ausência e presença de surfactante.

3.3.14.1 Síntese dos xerogéis catalizados por ácido ou base na ausência de surfactante

A síntese dos materiais a base de sílica foi fundamentada na metodologia descrita por Magosso e colaboradores (Magosso *et al.*, 2006). Em cada síntese, tetraetilortossilicato (TEOS) e etanol foram colocados em um balão e agitados por 15 min à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado o catalisador (HCl ou NH₄OH) e deixado reagir por 3 h com agitação constante. Decorrido esse tempo, (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTS) foi adicionado e deixado sob as mesmas condições por 2 h. Em uma próxima etapa, a agitação foi cessada e a temperatura foi aumentada para 50-55 °C por 65 h. Ao final desse processo, a mistura reacional foi transferida para um béquer e o

conteúdo deste foi aquecido para a evaporação do solvente. O xerogel formado foi macerado e passado em peneira granulométrica com malha de 80 mesh. A quantidade, em mol, dos reagentes utilizados para a formação de cada xerogel constam na **Tabela 1**.

Tabela 1. Detalhes das sínteses dos xerogéis.

XEROGEL	TEOS (mol)	ETANOL (mol)	HCl (mol)	NH₄OH (mol)	CPTS (mol)
XA30	0,042	0,298	0,138	—	0,018
XA20	0,048	0,339	0,159	—	0,012
XA10	0,054	0,382	0,179	—	0,006
XB30	0,042	0,298	—	0,133	0,018
XB20	0,048	0,339	—	0,153	0,012
XB10	0,054	0,382	—	0,172	0,006

3.3.14.2 Síntese dos xerogéis catalisados por ácido ou base utilizando CTABr como direcionador de poros

A síntese destes novos materiais foi embasada na literatura (Kumar *et al.*, 2001; Magosso *et al.*, 2006; Chiba *et al.*, 2014). Em cada reação, TEOS e etanol foram colocados em um frasco âmbar e agitados por 15 min à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado o catalisador (HCl ou NH₄OH) e a mistura reacional foi deixada reagir por 3 h em agitação constante. Após, foi adicionado o CPTS e deixado sob as mesmas condições por 2 h. Decorrido este período, a mistura reacional foi transferida lentamente para um balão contendo solução alcoólica de CTABr a 50 °C e agitando por 15 min para homogeneização. Interrompeu-se a agitação, deixando a reação em repouso a 50-55 °C por 65 h. A seguir, a mistura reacional foi derramada em um béquer e este foi aquecido para a evaporação do solvente. O xerogel formado foi macerado, transferido para um balão e refluxado com etanol e HCl a 70-75 °C por 50 h para remoção do CTABr. O xerogel foi então filtrado, lavado com etanol e armazenado na estufa (90 °C) por 12 h. Após a secagem, o material foi passado em peneira granulométrica com malha de 80 mesh. As quantidades, em mol, dos reagentes utilizados são apresentadas na **Tabela 2**.

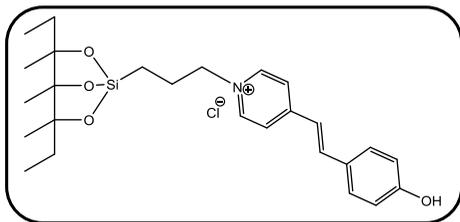
Tabela 2. Detalhes das sínteses dos xerogéis utilizando CTABr como direcionador de poros.

XEROGE L	TEOS (mol)	ETANOL (mol)	HCl (mol)	NH ₄ OH (mol)	CPTS (mol)	CTABr (mol)
XSA30	0,042	0,26*+0,26**	0,138	—	0,018	0,006
XSA20	0,048	0,33*+0,26**	0,159	—	0,012	0,007
XSA10	0,054	0,41*+0,26**	0,179	—	0,006	0,008
XSB30	0,042	0,26*+0,26**	—	0,133	0,018	0,006
XSB20	0,048	0,33*+0,26**	—	0,153	0,012	0,007
XSB10	0,054	0,41*+0,26**	—	0,172	0,006	0,008

* Etanol adicionado juntamente com o TEOS.

** Etanol adicionado para dissolver o CTABr.

3.3.15 Funcionalização dos xerogéis



Em cada reação de funcionalização, em um balão foi adicionado o composto **15** (0,2 g, 1 mmol) e 15 mL de etanol seco, sendo a mistura reacional refluxada a 70-75 °C por 2 h. Após, o xerogel (catálise por HCl:

$m = 2$ g; catálise por NH₄OH: $m = 1,5$ g) foi adicionado e o refluxo foi retomado. Encerrando-se o período de refluxo, o material foi filtrado, lavado com 3 porções de 50 mL de etanol quente e foi armazenado na estufa (90 °C) por 12 h para secagem. O xerogel funcionalizado foi então passado em peneira granulométrica com malha de 80 mesh. O tempo de refluxo de cada funcionalização encontra-se apresentado na **Tabela 3.**

Tabela 3. Tempo de reação de funcionalização dos xerogéis.

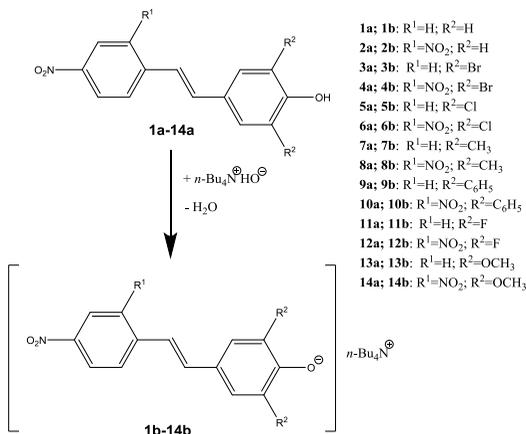
	Tempo de refluxo (h)		Tempo de refluxo (h)
XA30-MBH	42	XSA30-MBH	45
XA20-MBH	49	XSA20-MBH	49
XA10-MBH	68	XSA10-MBH	68
XB30-MBH	42	XSB30-MBH	45
XB20-MBH	49	XSB20-MBH	49
XB10-MBH	69	XSB10-MBH	68

3.4 MEDIDAS DE POLARIDADE DE SOLVENTES PUROS

Inicialmente, foram preparadas soluções estoques ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) dos compostos **7a**, **9a-14a** em acetona e de cada solução preparada foram transferidas alíquotas para frascos de vidro de 5 mL. Após a evaporação da acetona o composto foi dissolvido em solvente puro resultando em solução de concentração final do composto de $2,0 \times 10^{-5}$ - $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Às soluções foram adicionados 20-40 µL da solução de TBAOH ($0,1$ mol L⁻¹) a fim de gerar as espécies desprotonadas **7b**, **9b-14b** (Esquema 2). As soluções foram colocadas em uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico, para então se realizar as leituras no espectrofotômetro de UV-vis.

Os experimentos foram realizados em duplicata e em temperatura ambiente. Os máximos nos comprimentos de onda (λ_{\max}) foram calculados através da primeira derivada dos espectros das espécies desprotonadas (**7b**, **9b-14b**) e então transformados em E_T (corante) através da equação (1).

Esquema 2. Representação dos compostos **1a-14a** e das espécies desprotonadas **1b-14b**.



3.5 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE ACIDEZ, BASICIDADE, DIPOLARIDADE E POLARIZABILIDADE

Os valores de $E_T(\text{corante})$, previamente calculados, foram utilizados para obter os parâmetros através das equações (2) e (3), com o auxílio do software OriginPro 8.

3.6 ENSAIOS PARA INVESTIGAR A POSSIBILIDADE DE AUTOAGREGAÇÃO DOS CORANTES

Foram preparadas soluções dos corantes ($4,5 \times 10^{-4}$ - 1×10^{-3} mol L⁻¹) em solventes com polaridades distintas (**7a:** etanol e acetonitrila; **9a:** etanol e acetato de etila, **10a:** acetonitrila e acetato de etila; **11a:** etanol e DME; **12a:** etanol e acetato de etila; **13a** e **14a:** metanol e DME). Sobre estas soluções foram adicionados 10-30 μL de solução de TBAOH (0,1 mol L⁻¹) para gerar as respectivas espécies desprotonadas **7b**, **9b-14b**. Em uma cubeta com septo de borracha foram adicionados 1,99 mL do solvente estudado e 10 μL de TBAOH (0,1 mol L⁻¹) para assegurar que os corantes permanecessem desprotonados a cada adição realizada. Utilizando uma microsseringa, pequenos volumes da solução estoque do corante desprotonado foram adicionados à cubeta e a cada adição foi realizada a leitura no espectrofotômetro de UV-vis. Os valores de

absorbância relativos aos máximos dos comprimentos de onda foram coletados e gráficos de absorbância em função da concentração do corante foram obtidos.

3.7 ENSAIOS PARA INVESTIGAR A POSSIBILIDADE DE ISOMERIZAÇÃO *CIS-TRANS* DOS CORANTES

Amostras de 2 mL da solução do corante ($2,0 \times 10^{-5}$ - $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em acetonitrila (**7a** e **9a**) e etanol (**7a** e **10a**) foram preparadas e a estas soluções foram adicionados 20-40 µL de TBAOH para gerar as respectivas formas desprotonadas. Os espectros de absorção no UV-vis foram gerados a cada 10 min durante 1 h a 25 °C e, posteriormente, da mesma forma, a 50 °C.

3.8 MEDIDA DE POLARIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS

Este estudo foi realizado para o composto **9b** nas misturas 1-pentanol/1-butanol, THF/DME, DME/acetonitrila e DME/acetonitrila-d₃ e para o **CR** na mistura DME/acetonitrila. Prepararam-se duas soluções do corante, uma em cada solvente da mistura a ser estudada, ambas na mesma concentração ($c(\mathbf{9b}) = 2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $c(\mathbf{CR}) = 6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹). O experimento foi realizado em duas etapas: primeiro, a solução do corante no solvente mais polar foi colocada na cubeta com septo de borracha previamente pesada. Esta cubeta foi novamente pesada para obter a massa da solução e a leitura no espectrofotômetro de UV-vis foi realizada. Utilizando uma microsseringa, foram adicionados determinados volumes da solução do corante no solvente menos polar e a cada adição o espectro de absorção no UV-vis foi obtido. Este procedimento foi repetido até que a cubeta ficasse repleta da mistura de solventes. Em uma segunda etapa, a solução do corante no solvente menos polar foi colocada na cubeta e a esta foi adicionada a solução do solvente mais polar seguindo o mesmo procedimento que na primeira etapa. Os valores de λ_{max} foram anotados e convertidos em $E_T(\text{corante})$, já as massas das soluções na cubeta e os volumes adicionados foram utilizados para calcular a fração em mol do solvente mais polar da mistura.

3.9 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DOS COMPOSTOS 15-19 ANCORADOS NA RESINA DE MERRIFIELD

Preparou-se solução estoque de cada composto ($2,0 \times 10^{-3}$ - $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em DMF. Utilizando uma microseringa, pequenos volumes desta solução foram adicionados a uma cubeta de quartzo com septo de borracha contendo 1,5 mL de DMF. A cada adição foi realizada a leitura espectrofotométrica, coletando-se os valores de absorbância no comprimento de onda máximo e foram então utilizados para construção de uma curva de calibração [absorbância (λ_{\max}) vs. c (15-19)]. Paralelamente, em cada reação de funcionalização, uma alíquota conhecida foi retirada, diluída, sendo realizada a leitura espectrofotométrica e o valor de λ_{\max} foi coletado. A partir destes valores de absorbância e da curva de calibração, calculou-se a concentração do composto restante na reação e a diferença entre a massa inicial e final do processo foi determinada.

3.10 PREPARAÇÃO DO FILME DE XEROGEL FUNCIONALIZADO E ALGINATO DE SÓDIO PLASTIFICADO COM GLICERINA

Inicialmente preparou-se uma solução aquosa de alginato de sódio 3% (em massa) e glicerina 3,3% (em massa). Após, preparou-se uma dispersão do xerogel funcionalizado (0,078 g dos xerogéis preparados com HCl e 0,059 g dos xerogéis preparados com NH₄OH) em 4,2 g da solução de alginato de sódio e glicerina agitando por 90 s no agitador vortex e 2 h no agitador magnético. A dispersão foi derramada em uma placa de Petri (diâmetro = 7 cm) e armazenada em uma placa maior, fechada, contendo sílica gel e CaCl₂ para auxiliarem na formação do filme.

Após a secagem, o filme foi reticulado com solução aquosa de CaCl₂ através do seguinte procedimento: um círculo de papel filtro (diâmetro = 7 cm) foi mergulhado em uma solução de CaCl₂ (0,1 mol L⁻¹) e colocado sobre o filme de alginato. A borda do filme foi cuidadosamente solta da placa com uma espátula e o filme foi então retirado. Um segundo círculo de papel filtro embebido com solução de CaCl₂ foi depositado sobre a face do filme que se encontrava em contato com o vidro da placa, formando assim um sanduíche do filme. Este sanduíche foi mergulhado em uma solução aquosa de CaCl₂

(0,05 mol L⁻¹), seco com papel macio e os papéis filtros foram retirados. O filme então foi prensado até a completa secagem.

3.11 ENSAIOS DAS RESINAS E XEROGÉIS FUNCIONALIZADOS NA PRESENÇA DE ÂNIONS

Para cada resina funcionalizada, pesaram-se 10 mg do material em 11 frascos e adicionou-se 1 mL de clorofórmio, deixando a resina intumescer por 75 min. Em cada frasco foi adicionada determinada quantidade da solução de concentração conhecida de sal de tetra-*n*-butilamônio estudado (HO⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, NO₃⁻, CN⁻, CH₃COO⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ e BF₄⁻). Após 5 min da adição de cada ânion uma fotografia digital foi tirada. Fotografias da emissão de fluorescência também foram obtidas utilizando-se uma lâmpada de UV como fonte de excitação ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

Para cada xerogel funcionalizado, os filmes foram intumescidos em água destilada por 5 min. Os filmes então foram colocados em frascos contendo 1-1,5 mL de solução de surfactante ($3,4 \times 10^{-4}$ - $8,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH = 5,7) e foi adicionado determinado volume da solução de concentração conhecida de sal de sódio ou potássio analisado (OH⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, NO₃⁻, CN⁻, CH₃COO⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, sulfeto e N₃⁻). Passados 20-22 min de cada adição, foi efetuada a leitura no espectrofotômetro de UV-vis e ao final do ensaio a fotografia digital foi tirada. Realizou-se o mesmo procedimento para o ensaio de fluorescência sendo que o espectro de emissão foi obtido excitando o filme em 410 nm. A imagem de fluorescência foi registrada utilizando a lâmpada de UV como fonte de excitação ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

3.12 TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

Os experimentos de titulação foram realizados para os ensaios com ânions em que houve como resposta a mudança de coloração e/ou de intensidade de fluorescência. Os procedimentos de preparo de amostras e exposição ao ânion foram realizados conforme descrito no item anterior, porém, adicionaram-se concentrações diferentes e crescentes do ânion analisado em cada amostra do experimento. Nas titulações espectrofluorimétricas envolvendo as resinas e os xerogéis

funcionalizados, os espectros de emissão foram obtidos excitando as amostras em 365 nm e 410 nm, respectivamente.

3.13 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Utilizou-se o fragmento linear da curva de titulação normalizada para calcular os valores de LD e LQ. Decorrido o ajuste linear dos dados experimentais, LD e LQ foram obtidos conforme procedimento descrito na literatura através das equações (4) e (5) (Skoog *et al.*, 1982; Zhu *et al.*, 2008; Isaad *et al.*, 2013):

$$LD = 3 \times Sb_1/S \quad (4)$$

$$LQ = 10 \times Sb_1/S \quad (5)$$

sendo Sb_1 o desvio padrão da coeficiente linear da curva de calibração e S o coeficiente angular da curva de calibração.

3.14 DETECÇÃO DE CIANETO EM ÁGUA DA TORNEIRA

Para este experimento foram utilizados os filmes com os xerogéis funcionalizados **XB10-MBH** e **XSA10-MBH**. Em cada caso, inicialmente, a solução de surfactante (**XB10-MBH**: $c(\text{CTABr}) = 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; **XSA10-MBH**: $c(\text{TTABr}) = 8,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada com água da torneira e o pH foi ajustado para 5,7. O filme foi intumescido em água por 5 min, colocado na solução do surfactante preparada e adicionado à solução de CN^- de concentração conhecida previamente preparada com água da torneira. Após 20-22 min o filme foi retirado da solução e o espectro de emissão foi obtido.

3.15 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE CIANETO, SULFETO E AZIDA

Os resíduos contendo CN^- e sulfeto foram tratados segundo procedimento encontrado na literatura, adicionando-se ao resíduo NaOH a 10% ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$) e alvejante doméstico (Armour, 2016).

Aos resíduos contendo azida foi adicionado cuidadosamente nitrato de cério amoniacal 5,5% (pelo menos quatro vezes o volume da solução de azida), sendo a mistura deixada em agitação por 1 h. A solução foi então descartada com pelo menos 50 vezes o seu volume de água (Armour, 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo pretende retratar os principais resultados obtidos ao longo da Tese de Doutorado realizada e buscar apresentar a sua correspondente discussão. Em virtude deste trabalho apresentar certa variedade de conteúdos, os resultados foram dispostos em cinco subcapítulos no intuito de apresentá-los com clareza e de forma didática. Assim sendo, o primeiro subcapítulo relata a síntese e caracterização dos estilbenos envolvidos nesta Tese. O segundo subcapítulo apresenta os resultados relativos à aplicação da série de (*E*)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos em estudos de polaridade de solventes puros e de misturas binárias. O terceiro subcapítulo aborda a funcionalização da **RM** com a **MB** e seus derivados para aplicação como dispositivo óptico na detecção de analitos ânionicos. O subcapítulo seguinte refere-se à síntese e caracterização de uma série de materiais híbridos inorgânico-orgânicos a base de sílica funcionalizados com a **MB**, assim como a avaliação da potencialidade dos materiais obtidos como dispositivos ópticos na detecção de ânions. Por fim, o último subcapítulo trata da síntese e caracterização de materiais híbridos funcionalizados com a **MB** utilizando CTABr como direcionador de poro e avaliando sua aplicação também como dispositivo óptico para detecção de analitos aniônicos.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE (E)-4-(NITROESTIRIL)FENÓIS SUBSTITUÍDOS E FENÓIS PRECURSORES DA MEROCIANINA DE BROOKER E DERIVADOS

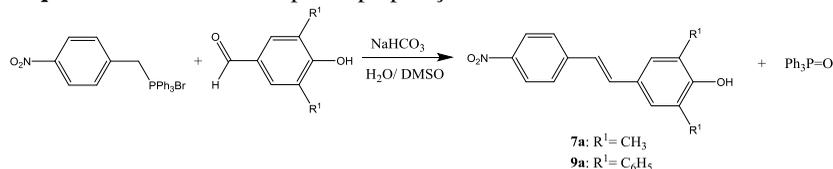
A síntese e caracterização dos (E)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos **1a-6a** e **8a** foram apresentadas e discutidas no trabalho de dissertação de mestrado juntamente com as suas aplicações como sondas pericrômicas (Stock, 2014). Assim, para completar a série de estilbenos os compostos **7a** e **10a-14a** foram preparados com o intuito de aplicá-los nos estudos de polaridade de solventes puros e misturas binárias de solventes.

Os fenóis derivados da **MB**, **15-19**, foram preparados para ancorá-los em materiais poliméricos para analisar a potencialidade como dispositivos ópticos na detecção de analitos aniônicos. Os resultados referentes à síntese e caracterização dos estilbenos serão discutidos a seguir.

4.1.1 Síntese e caracterização de (E)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos

Os compostos **7a** e **9a** foram sintetizados conforme o **Esquema 3**, através da reação de Wittig em que o bicarbonato de sódio desprotona o brometo de 4-(nitrobenzil) trifenilfosfônio gerando o ílideo o qual atua como nucleófilo atacando a carbonila do aldeído correspondente para gerar como intermediários a betaína e oxafosfetana. Em seguida ocorre a eliminação do óxido de trifenilfosfina para formar a ligação C=C do estilbeno.

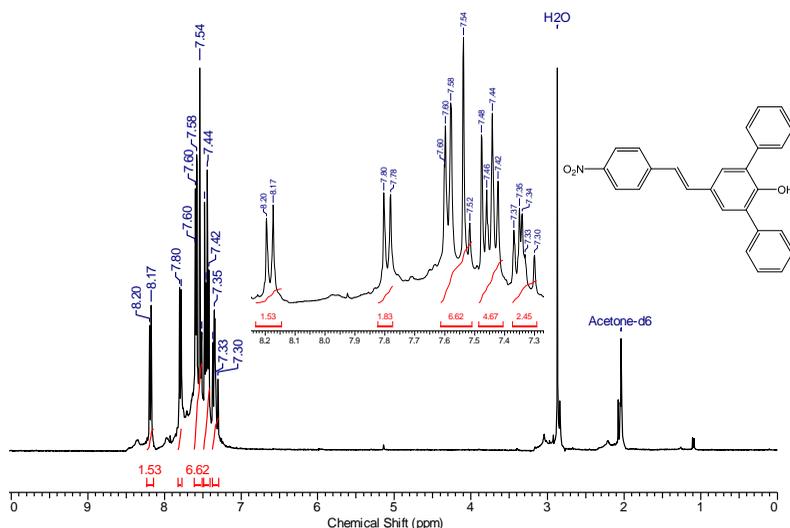
Esquema 3. Rota sintética para a preparação de **7a** e **9a**.



Os compostos foram obtidos com rendimentos de 40% para **7a** e 33% para **9a** e foram caracterizados por p.f., espectros de IV, RMN de ¹H, RMN de ¹³C (**9a**) e por EMAR.

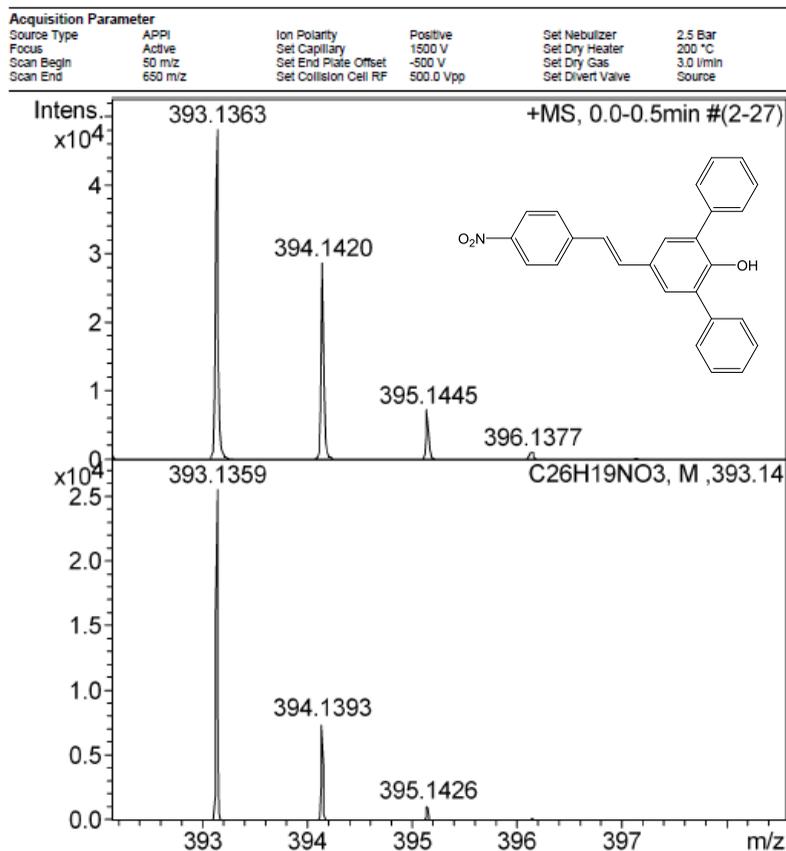
O composto **9a**, inédito na literatura, é um sólido amarelo que apresenta p.f. de 176-178 °C. A **Figura 15** exibe o espectro de RMN de ^1H , utilizando acetona- d_6 como solvente e confirmando a estrutura do composto. O espectro apresenta dois dupletos, um em δ 8,20 ppm e outro em δ 7,80 ppm, referentes aos hidrogênios da porção nitrofenil do composto e 3 multipletos em δ 7,61-7,53 ppm, δ 7,49-7,43 ppm e δ 7,38-7,31 ppm referentes aos hidrogênios da ponte HC=CH e do anel fenol do composto. Não foi possível obter espectros com os sinais mais separados para fazer uma atribuição mais detalhada. Para isso seria necessário uma análise com melhor resolução.

Figura 15. Espectro de RMN de ^1H (acetona- d_6 , 400 MHz) do composto **9a**.



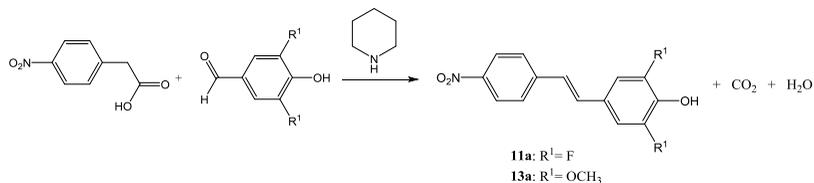
Com o propósito de determinar a massa molecular do composto **9a**, foi obtido o espectro de massas de alta resolução utilizando como fonte ionização química à pressão atmosférica (APPI) (**Figura 16**). Observou-se que o valor do pico da massa do composto **9a** é $m/z[M]$: 393,1363 sendo este valor aproximado ao teórico $m/z[M]$: 393,1359.

Figura 16. Espectro de massa de alta resolução do composto **9a**, utilizando fonte APPI.



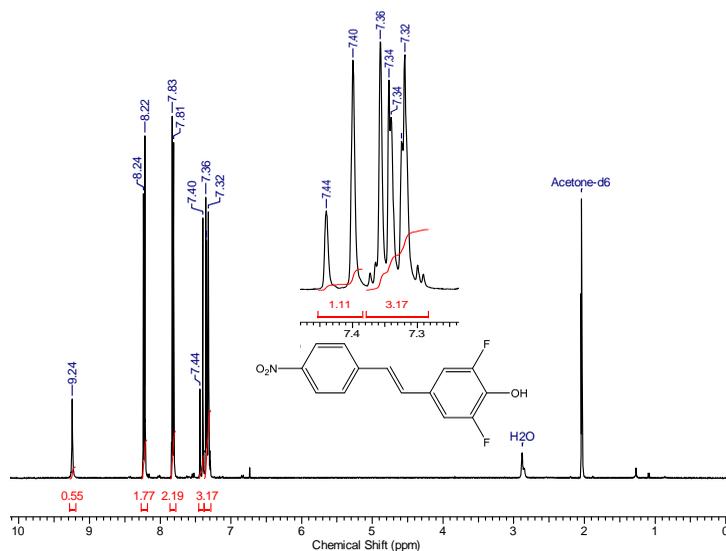
Os compostos **11a** e **13a** foram sintetizados através da condensação do ácido 4-nitrofenil acético e o aldeído correspondente (**Esquema 4**). Neste caso, a piperidina abstrai um próton do carbono α carbonila gerando um carbânion o qual atua como nucleófilo e ataca a carbonila do aldeído para formar um intermediário tetraédrico. Posteriormente ocorre a descarboxilação seguida de eliminação de uma molécula de água para formar a ponte C=C.

Esquema 4. Síntese dos compostos **11a** e **13a**.



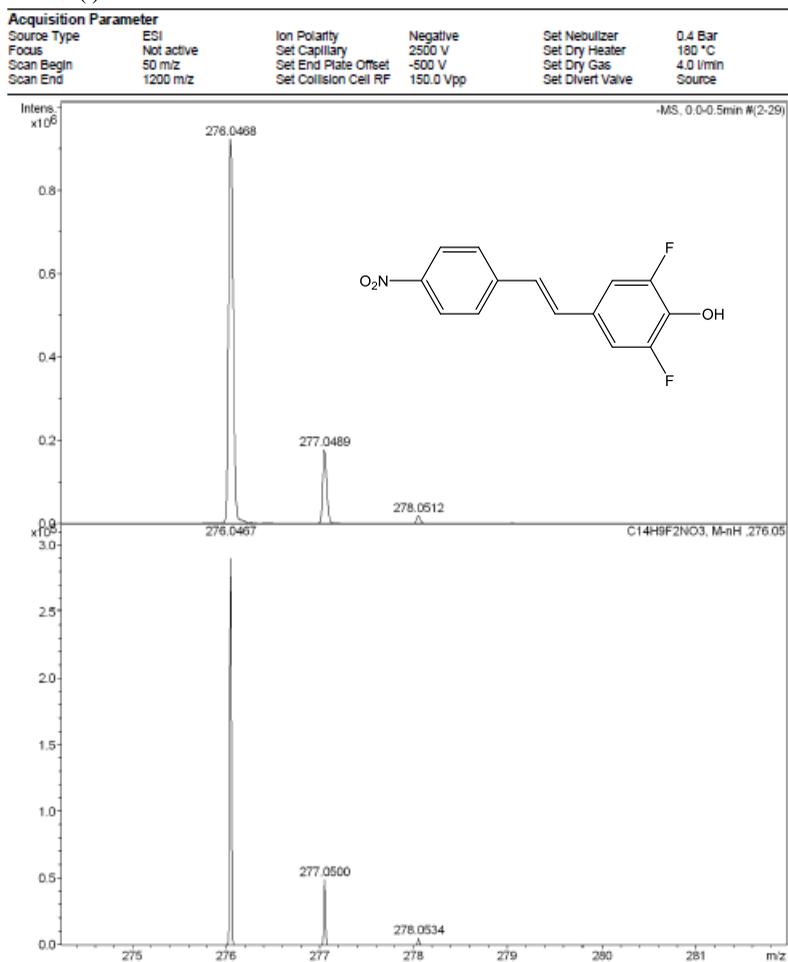
O rendimento do composto **11a** é de 75% e para **13a** é de 72% e estes foram devidamente caracterizados (Anexo). O composto **11a**, inédito na literatura, é um sólido amarelo com p.f. de 182-184 °C. Na **Figura 17** encontra-se exposto o espectro de RMN de ¹H, usando acetona-d₆ como solvente, que confere a estrutura molecular do composto. Em δ 9,24 ppm um simpleto relativo ao hidrogênio do fenol, em δ 8,23 ppm e em δ 7,82 ppm dois dupletos referentes aos dois hidrogênios do anel nitrofenil. Já em δ 7,42 ppm um duplete referente a um dos hidrogênios da ponte HC=CH e em δ 7,37-7,29 ppm um multipletto referente ao outro hidrogênio da ponte conjugada e aos dois hidrogênios do anel fenólico do composto.

Figura17. Espectro de RMN de ¹H (acetona-d₆, 400 MHz) do composto **11a**.



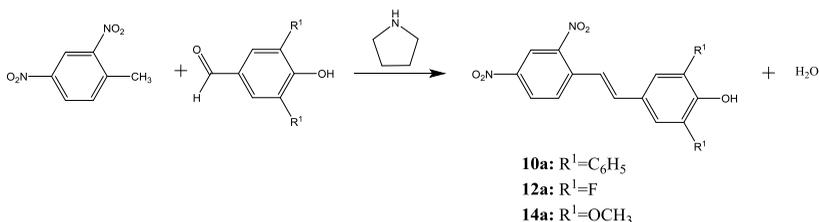
A massa molecular foi confirmada por EMAR, utilizando fonte de ionização por electrospray em modo negativo (ESI⁽⁻⁾) (**Figura 18**), onde foi observado o valor para o pico da massa do composto **11a** com a perda de um próton m/z [M-H]: 276,0468, aproximado do valor teórico m/z [M-H]: 276,0467.

Figura 18. Espectro de massa de alta resolução do composto **11a**, utilizando fonte ESI⁽⁻⁾.



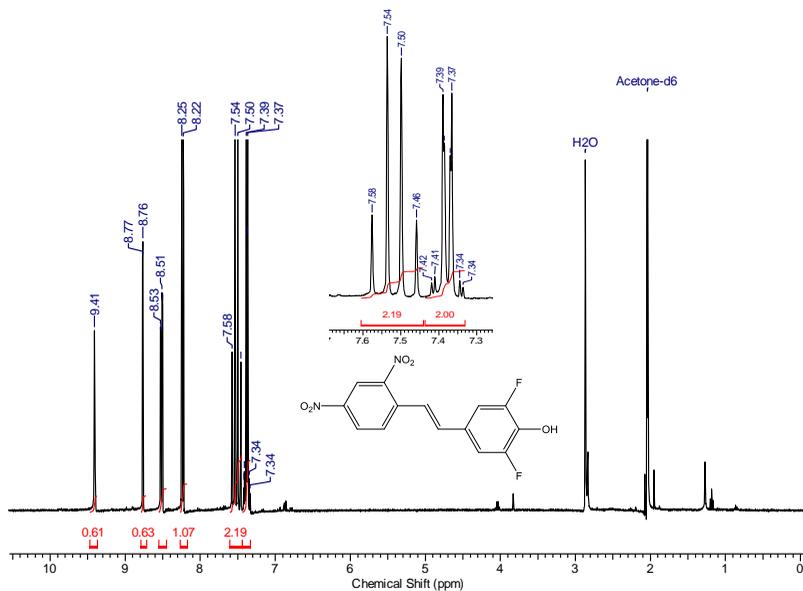
Os (*E*)-2,4-(dinitroestiril)fenóis **10a**, **12a** e **14a** foram sintetizados conforme **Esquema 5**, através da reação de condensação em que a pirrolidina abstrai o próton do 2,4-dinitrotolueno gerando o carbânion, que atua como nucleófilo e ataca a carbonila do aldeído correspondente para gerar um intermediário tetraédrico. Em seguida ocorre a eliminação de uma molécula de água para formar a ligação C=C do estilbeno.

Esquema 5. Rota sintética para a preparação de **10a**, **12a** e **14a**.



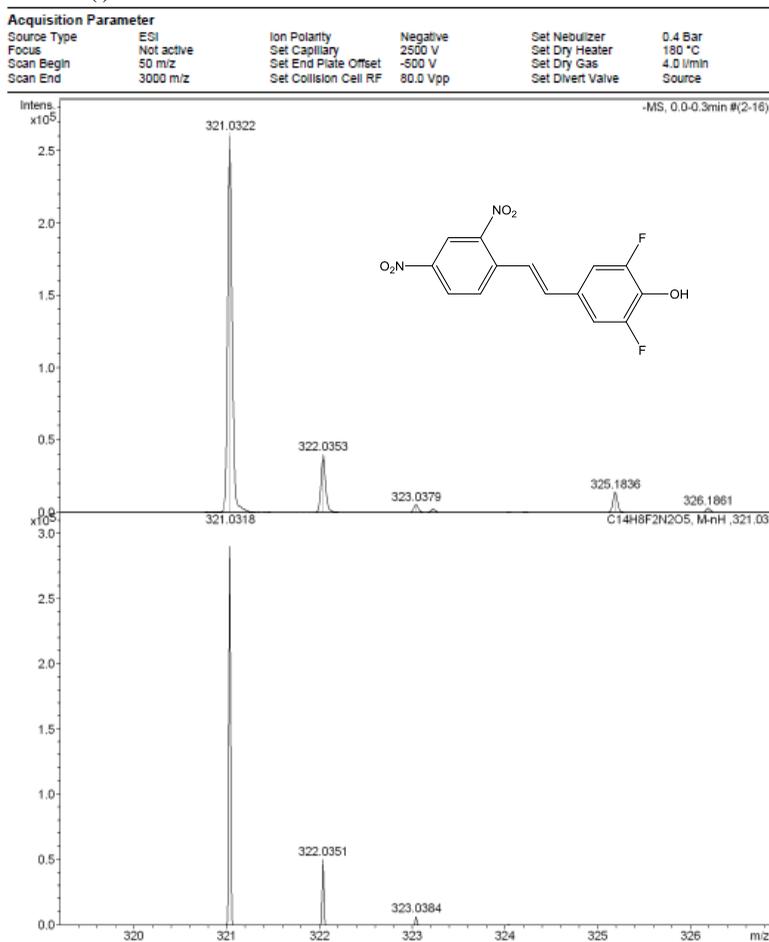
Os compostos **10a**, **12a** e **14a** apresentaram rendimentos de 38%, 20% e 30%, respectivamente, sendo os dois primeiros inéditos na literatura. Todos os compostos foram propriamente caracterizados e apresentam pureza adequada para os experimentos (Anexo). O estilbeno **12a** é um sólido amarelo com p.f. de 198-200 °C. A **Figura 19** mostra o espectro de RMN de ¹H, usando acetona-d₆ como solvente, que confirma a estrutura do composto. Observa-se um simpleto em δ9,41 ppm referente ao hidrogênio do grupo fenólico, dois dupletos em δ8,77 e 8,24 ppm e um duplo duplo em δ8,52 ppm referentes aos 3 hidrogênios do anel dinitrobenzil. Já em δ7,56 e 7,48 ppm dois dupletos referentes aos dois hidrogênios da ponte HC=CH e em δ7,42-7,34 ppm um multipletto pertinente aos dois hidrogênios do anel fenólico.

Figura 19. Espectro de RMN de ^1H (acetona- d_6 , 400 MHz) do composto **12a**.



A massa molecular do composto foi conferida por EMAR, utilizando fonte de ionização por electrospray em modo negativo (ESI $^-$) (**Figura 20**), onde foi observado o valor para o pico da massa de **12a** com a perda de um próton m/z [M-H]: 321,0322, aproximado do valor teórico m/z [M-H]: 321,0318.

Figura 20. Espectro de massa de alta resolução do composto **12a**, utilizando fonte ESI(-).

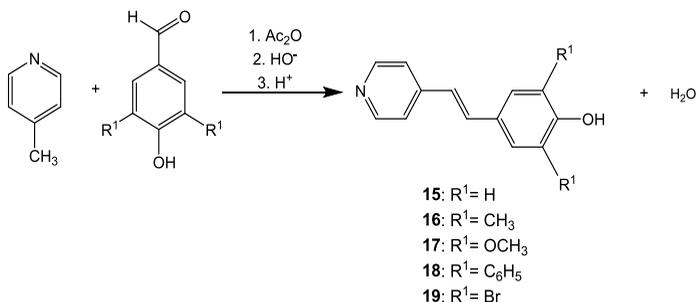


4.1.2 Síntese e caracterização dos precursores da MB e derivados

Os precursores da **MB** e de seus derivados, **15-19**, foram preparados baseando-se na metodologia descrita por Koopmans e Ritter (Koopmans e Ritter, 2007) envolvendo a reação de condensação apresentada no **Esquema 6**. Inicialmente, ocorre a acetilação da 4-metilpiridina utilizando o anidrido acético gerando o *N*-acetil-4-metilpiridínio o qual é desprotonado pelo acetato presente. O carbânion

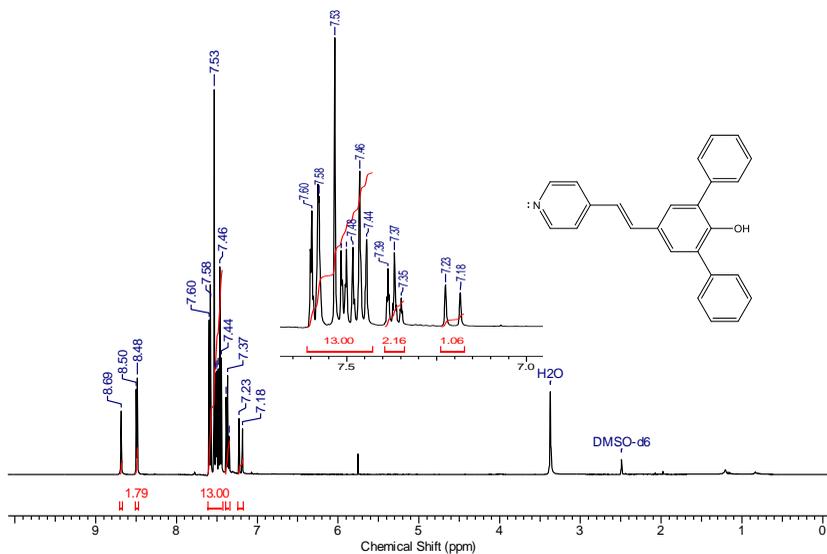
gerado age como nucleófilo e ataca a carbonila do aldeído para formar um intermediário tetraédrico. Ao derramar o meio reacional sobre água ocorre a desacetilação do intermediário e quando este é colocado na presença de KOH alcoólico leva à eliminação de molécula de água para formar a ponte HC=CH.

Esquema 6. Rota sintética para a preparação de **15-19**.



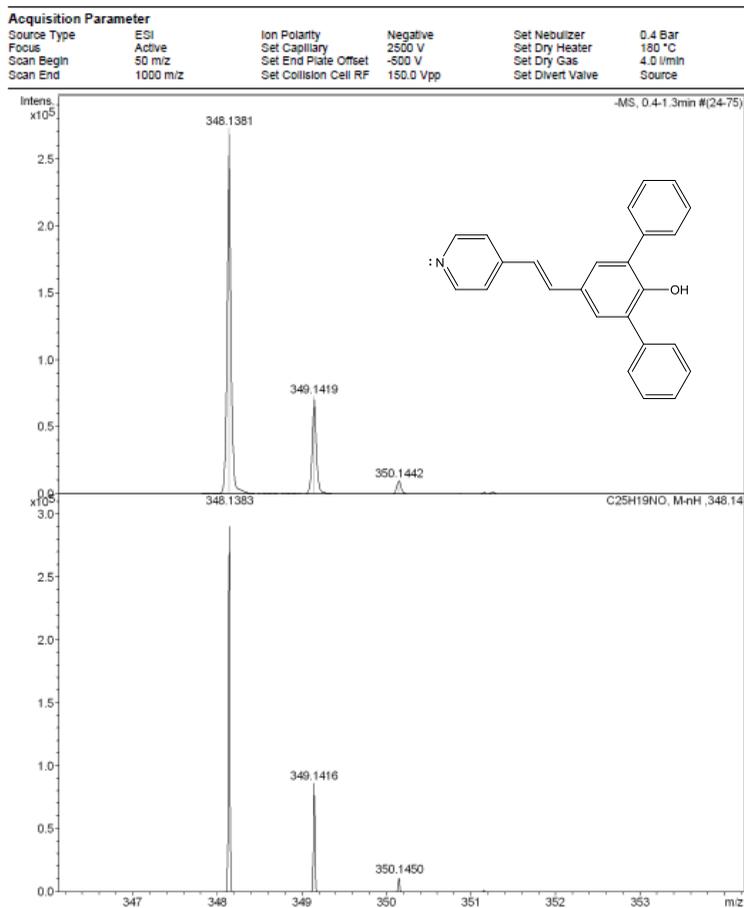
Os compostos apresentaram rendimentos de 36-50% e foram caracterizados adequadamente (Anexo) mostrando a pureza necessária para o seguimento dos experimentos. O composto **18**, único não reportado na literatura, é um sólido amarelo com p.f. de 231-233 °C. A **Figura 21** exibe o espectro de RMN de ¹H, com DMSO-d₆ como solvente, onde constata a estrutura molecular do composto. Observa-se em δ8,64 ppm um simpleto relativo ao hidrogênio do sistema fenólico, um duplo duplete em δ8,50 ppm referente aos dois hidrogênios do anel piridíneo em posição orto ao nitrogênio e em δ7,20 ppm um duplete referente a um hidrogênio da ponte HC=CH. Já os dois multipletos em δ7,59-7,44 ppm e em δ7,38-7,35 ppm são referentes a dois hidrogênios do anel piridínio, um hidrogênio da ponte HC=CH e os 12 hidrogênios do anel fenólico. Assim como no espectro de RMN de ¹H do composto **9a** (**Figura 15**), não foi possível obter espectros com os sinais mais separados, o que requeriria um equipamento com melhor resolução.

Figura 21. Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) do composto **18**.



Através de EMAR foi possível confirmar a massa molecular do composto **18** (**Figura 22**). Utilizando-se a fonte de ionização por electrospray em modo negativo (ESI⁽⁻⁾) foi constatado o valor para o pico da massa com a perda de um próton m/z [M-H]: 348,1381, aproximado do valor teórico m/z [M-H]: 348,1383.

Figura 22. Espectro de massa de alta resolução do composto **18**, utilizando fonte ESI().



4.1.3 Conclusões

Os (*E*)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos **7a** e **9a-14a** foram sintetizados através da reação de Wittig e reações de condensação obtendo rendimentos de 20-75% sendo os compostos **9a-12a** inéditos na literatura. Já os precursores da **MB** e de seus derivados foram preparados por reação de condensação da 4-metilpiridina e o respectivo aldeído obtendo rendimentos de 36-50%, sendo o composto **18** inédito na literatura.

Os compostos foram adequadamente caracterizados, sendo constatado que apresentavam a pureza necessária para serem utilizados nos estudos apresentados a seguir.

4.2 UTILIZAÇÃO DOS (E)-4-(NITROESTIRIL)FENÓIS SUBSTITUÍDOS COMO SONDAS NA INVESTIGAÇÃO DE POLARIDADE DE SOLVENTES PUROS E MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

Muitas escalas de polaridade são baseadas em sondas solvatocrômicas uma vez que a posição e intensidade da banda são alteradas dependendo do meio em que estes compostos se encontram. Nosso grupo de pesquisas tem desenvolvido diversas sondas solvatocrômicas para avaliar polaridade de solventes puros e também de misturas binárias de solvente. Assim, os (*E*)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos **7a** e **9a-14a** foram selecionados para tentar avaliar o solvatocromismo em solventes puros. Além do mais, viu-se a necessidade de avaliar a influência dos substituintes sobre o comportamento solvatocrômico da classe de compostos estudada.

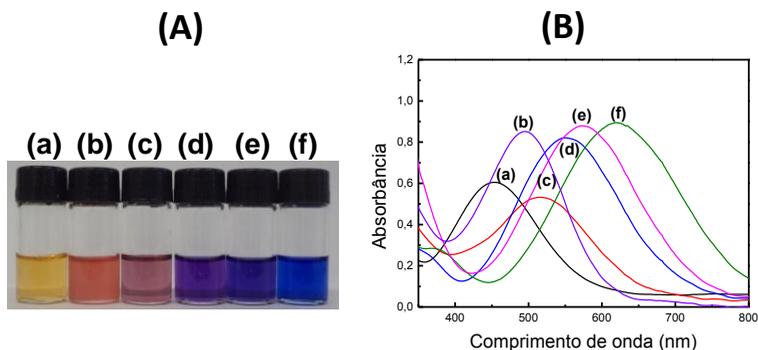
Associadamente, o composto **9a** foi utilizado para investigar o que seria o primeiro exemplo da literatura do solvatocromismo reverso em misturas binárias de solventes. Os resultados obtidos referentes aos estudos de polaridade de solventes puros e misturas binárias são exibidos em seguida.

4.2.1 Estudos solvatocrômicos dos corantes em solventes puros

Os compostos **7a** e **9a-14a** apresentam coloração amarelo-clara quando em solução, no entanto apresentam uma variedade de cores quando são desprotonados (**7b** e **9b-14b**). Por exemplo, o corante **7b** (**Figura 23A**), é laranja em água, coral em tolueno, vermelho-violeta em álcool benzílico, violeta-escuro em acetonitrila, azul-escuro em acetona e azul-médio em DMF. O solvatocromismo pode ser constatado pelas variações nos comprimentos de absorção máxima quando a polaridade do meio é alterada, como observado nos espectros de UV-vis na **Figura 23B** em que o corante **7b** em água possui banda solvatocrômica com máximo em 454 nm. Em tolueno a banda se desloca para 494 nm enquanto que em álcool benzílico, acetonitrila, acetona e DMF a banda se desloca para 516 nm, 550 nm, 574 nm e 618 nm, respectivamente. As bandas observadas são decorrentes da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de transferência de carga intramolecular da parte doadora de elétrons do corante, grupo fenolato, para a parte aceitadora de elétrons do corante, grupo nitrofenil. Os corantes **9b-14b** são também solvatocrômicos e as imagens das

soluções em diversos solventes e os respectivos espectros de UV-vis encontram-se nas **Figuras A28-A33**.

Figura 23. Soluções (A) e respectivos espectros de UV-vis (B) do corante **7b** em água (a), tolueno (b), álcool benzílico (c), acetonitrila (d), acetona (e) e DMF (f).



A partir dos espectros de UV-vis, os valores de λ_{\max} foram determinados para as bandas solvatocrômicas e por meio destes valores foram obtidas as energias de transições para os corantes [$E_T(\text{corante})$]. Os valores de E_T dos corantes, em kcal mol^{-1} , para os solventes estudados juntamente com os respectivos valores de $E_T(30)$ e $E_T(\mathbf{1b})$ são listados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Valores de energia de transição $E_T(\text{corante})$ para a banda solvatocrômica do estilbeno **1b** e dos corantes **7b** e **9b-14b** em solventes de várias polaridades, caracterizados pelos seus valores de $E_T(30)$.

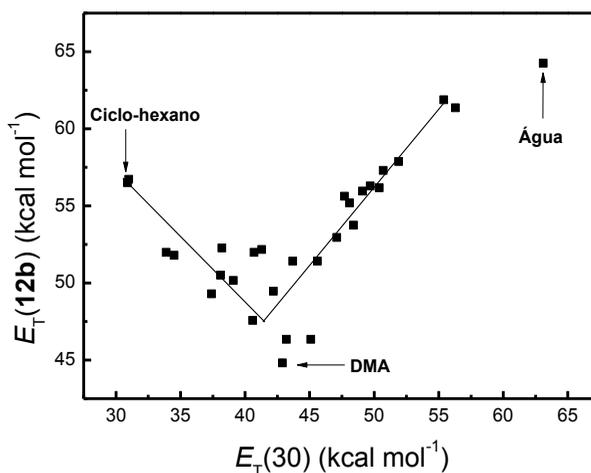
SOLVENTE	$E_T(30)^{ab}$	1b ^c	7b	9b	10b	11b	12b	13b	14b
Água	63,1	66,8	63,0	^d	57,4	68,9	64,2	62,3	56,5
Etano-1,2-diol	56,3	69,4	60,8	59,1	52,0	66,8	61,4	59,2	51,7
Metanol	55,4	67,1	61,1	59,6	52,2	67,7	61,9	59,7	51,7
Etanol	51,9	62,7	57,4	57,0	48,6	65,0	57,9	56,7	47,8
1-Propanol	50,7	61,6	56,7	56,5	47,8	64,2	57,3	56,3	47
Álcool benzílico	50,4	60,1	55,4	55,0	47,2	63,1	56,2	56,8	46,6
1-Butanol	49,7	60,8	56,0	55,8	47,3	63,7	56,3	55,6	46,3
1-Pentanol	49,1	60,8	55,8	55,8	47,0	63,7	55,9	55,6	46,4
2-Propanol	48,4	59,1	55,5	53,9	46,1	62,0	53,7	53,6	44
1-Octanol	48,1	59,8	55,8	55,4	46,9	63,4	55,2	55,5	46,2
1-Decanol	47,7	60,8	55,8	55,4	46,9	63,5	55,6	55,5	46,3
2-Butanol	47,1	57,9	52,6	53,3	45,1	61,1	52,9	52,8	43,3
Acetonitrila	45,6	55,8	52,0	52,2	44,0	59,1	51,4	50,5	41,5
DMSO	45,1	50	45,0	46,9	40,2	53,0	46,3	43,6	38,5
2-Metil-2-propanol	43,3	55,4	51,6	52,7	43,8	59,6	51,4	51,5	42,3
DMF	43,2	51	46,3	46,9	40,2	54,2	46,3	44,9	39,2
DMA	42,9	49,8	47,5	46,1	39,6	52,9	44,8	44,9	39,2
Acetona	42,2	53,9	49,8	50,0	41,1	58,5	49,5	49	39,9
1-Metil-2-pirrolidona	42,2	50,0	^e	45,7	39,6	^e	^e	^e	^e
1,2-Dicloroetano	41,3	57	54,1	53,1	43,1	61,2	52,2	52,6	42,9
Diclorometano	40,7	57	54,1	53,1	42,9	61,9	52,0	52,6	42,7
Acetofenona	40,6	55,4	50,7	49,0	40,8	58,1	47,6	47,9	39,2
Clorofórmio	39,1	57,9	55,2	53,7	44,0	61,9	50,2	53,2	48,2
1,2-Dimetoxietano	38,2	57,0		51,1	42,0	58,3	52,3	50,3	41,5
Acetato de etila	38,1	55,8	52,6	51,4	43,1	58,8	50,5	51,6	42,6
THF	37,4	55,8	50,7	50,7	41,9	57,5	49,3	49,5	40,9
Éter dietílico	34,5	58,8	54,8	54,4	45,4	61,2	51,8	53,4	44,2
Tolueno	33,9	61,1	57,9	55,4	47,2	63,4	52,0	55,4	46,6
n-Heptano	31,1	64,7	^e	58,3	50,0	^e	^e	^e	^e
n-Hexano	31	63,5	59,1	59,1	50,0	65,7	56,7	58,8	^d
Ciclo-hexano	30,9	64,1	59,1	57,9	49,3	65,1	56,5	57,6	^d

^a em kcal mol⁻¹; ^b Dados obtidos da literatura (Reichardt, 2004); ^c Dados obtidos da literatura (Stock *et al.*, 2015); ^d Insolúvel; ^e Dados não obtidos.

A **Figura 24** exibe o gráfico dos valores de $E_T(\mathbf{12b})$ em função dos valores de $E_T(30)$, o qual mostra que ocorre o solvatocromismo reverso. Neste caso, a banda solvatocrômica apresenta $\lambda_{\text{max}} = 506$ nm ($E_T(\mathbf{12b}) = 56,5$ kcal mol⁻¹) em ciclo-hexano enquanto que em DMA apresenta $\lambda_{\text{max}} = 638$ nm ($E_T(\mathbf{12b}) = 44,8$ kcal mol⁻¹). Deste modo, à medida que se aumenta a polaridade do meio ocorre um deslocamento batocrômico (para comprimentos de onda maiores) da banda solvatocrômica e diminuindo assim os valores de $E_T(\mathbf{12b})$, fato

característico de solvatocromismo positivo: $\Delta\lambda_{\max} = +132$ nm. A região em que o DMA se encontra é marcada como a região em que ocorre a reversão do solvatocromismo, ou seja, a partir desta região o aumento da polaridade do meio acarreta o deslocamento hipsocrômico (para comprimento de ondas menores) da banda solvatocrômica, aumentando os valores de $E_T(\mathbf{12b})$, evidenciando assim o solvatocromismo negativo. A banda solvatocrômica de **12b** em água apresenta $\lambda_{\max} = 445$ nm ($E_T(\mathbf{12b}) = 64,2$ kcal mol⁻¹) e comparando com $\lambda_{\max} = 638$ nm em DMA leva a um $\Delta\lambda_{\max} = -193$ nm, caracterizando um deslocamento hipsocrômico. O solvatocromismo reverso é observado para os demais corantes estudados e os respectivos gráficos de $E_T(\text{corante})$ em função dos valores de $E_T(30)$ são apresentados nas **Figura A34**.

Figura 24. Gráfico de $E_T(\mathbf{12b})$ em função de $E_T(30)$.

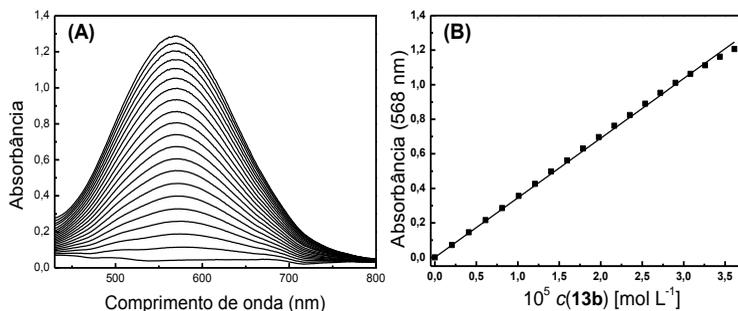


O solvatocromismo reverso pode ser explicado de três maneiras: a autoagregação de moléculas do corante dependendo do meio que se encontram (Martins *et al.*, 2008), a possível fotoisomerização *cis-trans* (Tsukada *et al.*, 1989; Hisamoto *et al.*, 1998) e a capacidade do solvente para estabilizar as formas de ressonância benzenoide e quinonoide do corante de maneira diferente, modificando o peso de contribuição destas formas para o híbrido de ressonância.

Os corantes **7b** e **9b-14b** foram estudados em solventes orgânicos como metanol, etanol, acetonitrila, 1,2-dimetoxietano (DME) e acetato

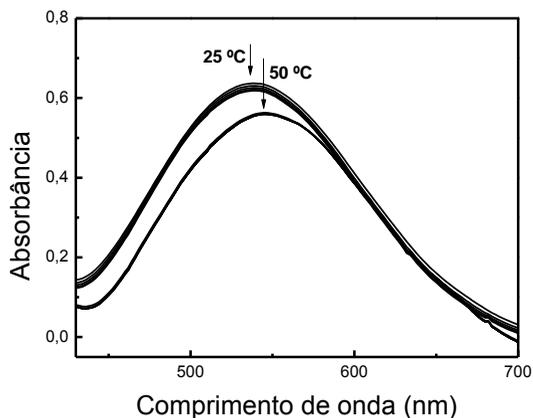
de etila através de titulações. Não foi constatada mudança na forma da banda solvatocrômica tampouco em seu λ_{max} , como apresentado na **Figura 25** para o corante **13b** em DME. Desta forma, o corante obedece a lei de Lambert-Beer na concentração usada nos estudos solvatocrômicos, não ocorrendo a auto-agregação soluto-soluto na concentração estudada. Este comportamento foi observado para os demais corantes e os resultados são apresentados nas **Figuras A35-A41**.

Figura 25. Espectros de UV-vis da titulação de **13b** em DME (A) e gráfico de absorbância em função da concentração do corante (B).



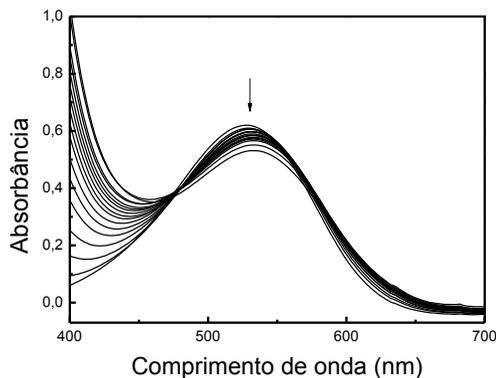
A **Figura 26** exibe os espectros de UV-vis do corante **9b** em acetonitrila a 25 °C e 50 °C, obtidos a cada 10 min durante 1 h em cada temperatura. Não foi observada mudança considerável no formato da banda solvatocrômica, na absorbância ou na posição do λ_{max} do corante a 25 °C. Desta forma, a isomerização *cis-trans* foi descartada, uma vez que esta poderia ser induzida pela luz emitida durante o espectro (Hisamoto *et al.*, 1998). Curiosamente observa-se mudança na posição e absorbância da banda solvatocrômica com $\lambda_{\text{max}}= 538$ nm para $\lambda_{\text{max}}= 546$ nm quando a temperatura é aumentada para 50 °C ($\Delta\lambda_{\text{max}}= 8$ nm) e a partir de então não apresentou mais variações. O deslocamento batocrômico da banda solvatocrômica com o aumento da temperatura indica que o corante é termossolvato-crômico, isto é, ocorreu a diminuição de $E_{\text{T}}(\mathbf{9b})$ com aumento da temperatura causando assim, perturbação nas interações soluto-solvente (Tada *et al.*, 2003; Sato *et al.*, 2010; Machado *et al.*, 2014; Hermosilla *et al.*, 2017). Este comportamento também foi observado nos demais corantes e os resultados são exibidos nas **Figuras A42 e A43**.

Figura 26. Espectros de UV-vis do composto **9b** em acetonitrila nas temperaturas de 25 °C e 50 °C.



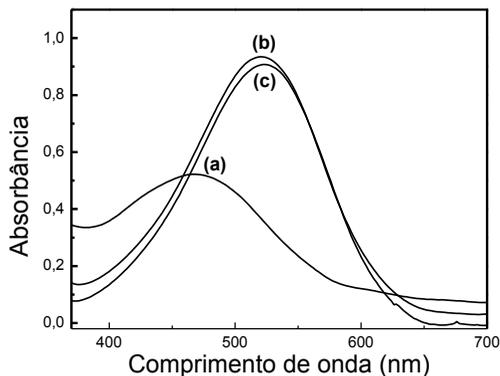
Levando em consideração que os compostos **7b** e **9b-10b** são sais, estes podem formar, a princípio, pares iônicos em solução especialmente em solventes de baixa polaridade os quais podem influenciar nos espectros de absorção dos corantes nestes solventes. Para intuito de verificar este comportamento, o corante **6b** pertencente à mesma classe de compostos que **7b** e **9b-10b** foi selecionado. Coletaram-se os espectros de absorção no UV-vis de **6b** em tolueno na presença de concentrações crescentes de iodeto de tetra-*n*-butilamônio (acima de $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (**Figura 27**) e foi verificado que não houve mudança na posição do comprimento de onda máximo.

Figura 27. Espectros de UV-vis de **6b** em tolueno ($4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) coletados na presença de concentrações crescentes de iodeto de tetra-*n*-butilamônio (TBAI) em temperatura ambiente.



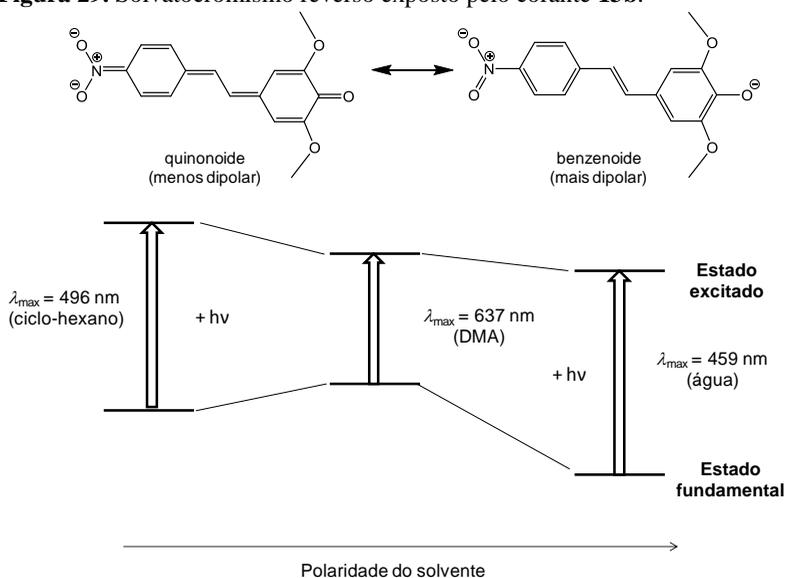
Em outro experimento (**Figura 28**), o composto **6a** em tolueno foi desprotonado após adição de KOH verificando uma banda com comprimento de absorção máximo de 468 nm, bastante distinta do valor obtido utilizando TBAOH como base ($\lambda_{\text{max}} = 526$ nm). Este resultado sugere uma interação eletrostática do íon potássio com o fenolato do corante. Então, o éter-coroa 18-coroa-6, um receptor altamente seletivo para o íon potássio, foi adicionado à solução. O espectro obtido desta solução é exatamente o mesmo obtido da solução do corante desprotonado com TBAOH. Estes resultados mostram que o solvatocromismo observado não é influenciado pela presença do íon tetra-*n*-butilamônio como o contraíon na concentração usada no experimento.

Figura 28. Espectros de UV-vis do corante **6b** em tolueno ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), desprotonado com KOH ($1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) **(a)** e após adição de 18-coroa-6 ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) **(b)**. Espectro **(c)** mostra o corante **6b** em tolueno ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), desprotonado com TBAOH ($1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).



Descartadas as possibilidades de auto-agregação e fotoisomerização, o solvatocromismo reverso pode ser explicado considerando as contribuições das formas quinonoide (menos dipolar) e benzenoide (mais dipolar) para o híbrido de ressonância do corante, como exemplificado para o corante **13b** na **Figura 29**, sendo que a forma que mais contribui para o híbrido de ressonância depende do solvente. Em solventes não polares, como ciclo-hexano, a forma quinonoide é a principal contribuinte para o estado fundamental. Ao aumentar a polaridade do solvente, a diferença entre os estados fundamental e excitado diminui e desta forma o solvente vai perdendo a capacidade de estabilizar o estado fundamental, mas estabiliza melhor o estado excitado por este ser mais polar. Isso explica o solvatocromismo positivo observado para o corante **13b** em solventes com polaridade entre ciclo-hexano e DMA. A partir de então, a contribuição da forma benzenoide para o híbrido de ressonância aumenta até se tornar a sua principal contribuinte e em consequência para o estado fundamental. Assim, com o aumento da polaridade do meio torna-se maior a diferença entre os estados fundamental e excitado e o último torna-se menos polar, levando ao solvatocromismo negativo.

Figura 29. Solvatocromismo reverso exposto pelo corante **13b**.



4.2.2 Aplicações das equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán

Os resultados relativos às contribuições das propriedades dos solventes utilizando as equações multiparamétricas de Catalán e KAT são apresentados nas **Tabelas 4-6, A2 e A3**.

Fazendo uma comparação entre os dados observa-se que, em todos os casos, a estratégia de Catalán é a que mais bem descreve os sistemas uma vez que apresenta valores de coeficiente de correlação (R) maiores e de desvio padrão (SD) menores do que a estratégia de KAT. Além disso, a magnitude dos valores de b é muito elevada e dos valores de s é muito baixa quando é aplicada a equação de KAT, fato que não coincide com as estruturas moleculares dos corantes estudados, pois estes não possuem sítios significativamente ácidos para interagir com o meio.

A avaliação das correlações utilizando a estratégia multiparamétrica de Catalán representa melhor os corantes **7b** e **9b-14b** já que a contribuição da basicidade do solvente é pequena enquanto que é observado elevadas contribuições dos parâmetros de acidez, polaridade e polarizabilidade. A **Figura 30** mostra os gráficos de

energia de transição experimental em função da energia de transição calculada do corante **13b**, fazendo uso de ambas as equações multiparamétricas estudadas. Verifica-se mais uma vez que a estratégia de Catalán descreve melhor os sistemas, pois apresenta índice de correlação maior (valores experimentais de E_T (**13b**) mais próximos aos valores calculados) que a estratégia de KAT. Este fato é representativo para os demais corantes.

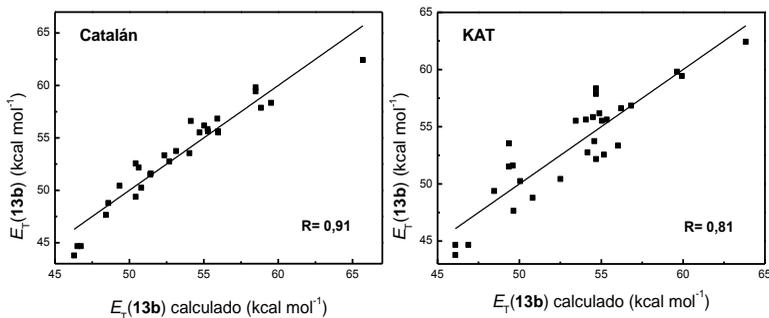
Tabela 4. Parâmetros obtidos nas análises multiparamétricas de Catalán dos valores experimentais de E_T dos corantes **7b** e **9b-12b**.

CORANTE	E_{T0}	a	b	s	d	R	SD
7b	66,65±3,04	14,24±1,20	-4,65±1,02	-9,14±4,21	-9,15±1,19	0,95	1,49
9b	68,60±1,46	16,58±0,78	-4,88±0,59	-14,14±2,08	-7,86±0,57	0,98	0,74
10b	56,20±1,11	15,63±0,45	-3,31±0,39	-9,89±1,59	-7,32±0,43	0,99	0,58
11b	73,02±3,08	13,62±1,20	-3,06±1,04	-9,85±4,28	-8,36±1,20	0,94	1,52
12b	65,48±2,94	17,25±1,15	-2,23±0,99	-13,54±4,07	-6,97±1,15	0,96	1,44
13b	66,44±2,96	15,94±1,16	-3,24±1,00	-10,84±4,11	-10,17±1,16	0,96	1,46
14b	55,51±2,58	15,87±0,86	-4,92±0,84	-7,49±3,18	-8,57±1,12	0,97	1,09

Tabela 5. Parâmetros obtidos nas análises multiparamétricas de KAT dos valores experimentais de E_T dos corantes **7b** e **9b-12b**.

CORANTE	E_{T0}	a	b	s	R	SD
7b	58,86±0,84	11,25±0,87	-11,60±1,17	-4,31±1,04	0,94	1,53
9b	57,98±0,53	9,57±0,76	-8,51±0,90	-5,62±0,77	0,96	1,13
10b	48,09±0,85	10,67±1,04	-8,48±1,34	-3,26±1,16	0,90	1,84
11b	62,70±0,64	10,87±0,99	-10,07±1,28	0,01±0,03	0,92	1,67
12b	53,41±0,73	12,61±1,12	-9,08±1,45	0,03±0,03	0,92	1,89
13b	54,68±0,81	12,36±1,25	-11,31±1,62	0,01±0,04	0,90	2,11
14b	45,00±0,81	11,29±1,04	-8,87±1,50	0,03±0,03	0,92	1,76

Figura 30. Relação entre E_T calculado e experimental do corante **13b** considerando as estratégias de Catalán e KAT.



A relevância que cada parâmetro do solvente possui para o solvatocromismo apresentado pelos compostos também foi analisada, através da exclusão do parâmetro das equações (2) e (3). A **Tabela 6** exhibe os resultados da equação de Catalán para o composto **14b**. Foi constatado que quando se exclui o parâmetro de acidez do solvente o valor de R passa a ser muito baixo e o valor de SD torna-se muito elevado. Assim, pode-se afirmar que a acidez do solvente, ou seja, a capacidade do solvente em doar LH é o parâmetro mais importante na solvatação do soluto. Esta constatação é representativa para os demais corantes (**Tabela A2**) e também foi observada para a estratégia de KAT (**Tabela A3**).

Tabela 6. Influência de cada parâmetro na análise multiparamétrica de Catalán para o composto **14b**.

CORANTE	E_{T0}	a	b	s	d	R	SD
	55,51±2,58	15,87±0,86	-4,92±0,84	-7,49±3,18	-8,57±1,12	0,97	1,09
	61,62±10,15	-	-5,02±3,33	-17,41±12,41	-2,57±4,25	0,36	4,30
14b	47,43±3,41	15,90±1,37	-	-0,84±4,64	-7,74±1,74	0,93	1,70
	49,88±1,07	16,21±0,93	-4,20±0,86	-	-8,78±1,22	0,97	1,19
	50,58±4,68	13,95±4,68	-4,10±1,56	-9,43±5,92	-	0,90	2,03

4.2.3 Avaliação da estrutura dos corantes perante o seu comportamento solvatocrômico

Analisando os gráficos de $E_T(\text{corante})$ em função das $E_T(30)$ correspondentes, como mostrado na **Figura 24**, observa-se em todos os casos uma dispersão significativa dos dados. Isso é consequência da natureza heterogênea destes corantes quando comparado com o **CR**. Em contraste, os corantes fenolatos **1b-14b** podem ser considerados como pertencentes a uma classe de compostos a parte, não podendo ser considerados pertencente à Classe I, como o **CR**, ou Classe II, como o composto **20**.

A dispersão destes dados pode ser explicada através da comparação dos parâmetros do solvente obtidos na estratégia multiparamétrica de Catalán para os corantes **1b** (equação **6**), **9b** (equação **7**), representativo para os demais estilbenos, e **CR** (equação **8**) nos solventes estudados.

$$E_T(\mathbf{1b}) = (70,6 \pm 3,7) + (16,8 \pm 1,5) SA - (3,3 \pm 1,3) SB - (9,3 \pm 5,2) SP - (10,1 \pm 1,5) SdP \quad (\mathbf{6}) \text{ (31 solventes)}$$

$$E_T(\mathbf{9b}) = (68,6 \pm 1,5) + (16,6 \pm 0,8) SA - (4,9 \pm 0,6) SB - (14,1 \pm 2,1) SP - (7,9 \pm 0,6) SdP \quad (\mathbf{7}) \text{ (30 solventes)}$$

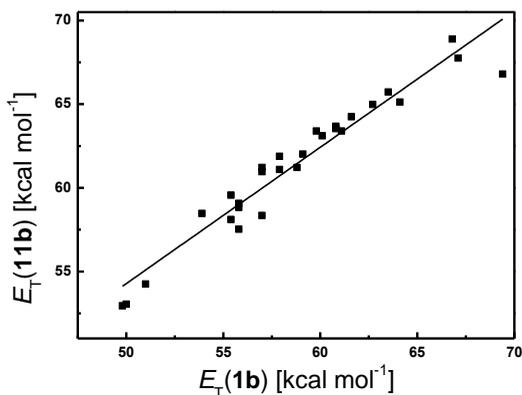
$$E_T(30) = (30,4 \pm 3,2) + (22,7 \pm 1,2) SA + (4,9 \pm 1,1) SB + (0,8 \pm 4,4) SP + (9,1 \pm 1,2) SdP \quad (\mathbf{8}) \text{ (31 solventes)}$$

Comparando-se os valores do parâmetro de acidez é constatado que apesar de possuírem o mesmo grupo elétron-doador, 2,6-difenilfenolato, o **CR** é mais sensível à acidez do meio que o corante **9b**, pois o estilbeno apresenta maior conjugação do grupo fenolato com o grupo elétron-aceitador nitrofenil tornando assim, o oxigênio do fenolato menos básico. Curiosamente o corante não substituído **1b** é tão

sensível à acidez do meio quanto o corante **9b**, indicando ausência de qualquer impedimento estérico do último para a formação de LH com o solvente. Outro resultado bastante interessante e importante é a diferença do sinal dos parâmetros b , s e d para **CR** e para os corantes **1b** e **9b**, enfatizando ainda mais as diferentes naturezas dos corantes **CR** e dos estilbenos **1b** e **9b** como sondas solvatocrômicas. Consequentemente, a natureza única “híbrida” dos corantes **1b-14b** requer uma referência diferente, de uma natureza igualmente “híbrida”. Desta maneira, o corante **1b**, desprovido de qualquer substituinte no fenolato ou no grupo 4-nitrofenil, foi usado como referência neste estudo permitindo assim, uma avaliação direta do efeito de perturbações estruturais no comportamento solvatocrômico desses corantes.

Realizaram-se gráficos dos valores de $E_T(\mathbf{2b-14b})$ em função dos valores de $E_T(\mathbf{1b})$ (os valores de E_T dos corantes **2b-6b** e **8b** foram retirados da literatura (Stock, 2014)) e em todos os casos é observado uma boa linearidade. Como exemplo deste comportamento, na **Figura 31** apresenta-se o gráfico dos valores de $E_T(\mathbf{11b})$ em função dos valores de $E_T(\mathbf{1b})$. Os demais gráficos são apresentados nas **Figuras A44 e A45**.

Figura 31. Gráfico dos valores de $E_T(\mathbf{11b})$ em função dos valores de $E_T(\mathbf{1b})$.



A partir da equação da reta (equação **9**) os coeficientes m e n foram utilizados para interpretar as diferenças observadas em termos da estrutura molecular dos corantes.

$$E_T(\text{corante}) = m + n E_T(\mathbf{1b}) \quad (9)$$

Os coeficientes m e n para os corantes **2b-14b** são apresentados na **Tabela 7** e para facilitar sua comparação, a natureza dos substituintes R^1 e R^2 nas estruturas dos compostos também está inserida.

Os valores dos coeficientes m e n estão inter-relacionados, apesar de expressarem diferentes situações. Utilizando o corante não substituído **1b** como referência, pode-se dizer que os valores positivos de m indicam que a banda solvatocrômica do corante está deslocada hipsocromicamente em relação à banda de referência no mesmo corante. Já valores negativos de m indicam um deslocamento batocrômico da banda solvatocrômica.

Nota-se que, de uma forma geral, os substituintes elétron-retiradores (Cl, Br e F) levam a valores positivos maiores de m (**3b**, **4b**, **5b**, **6b** e **11b**) enquanto que substituintes elétron-doadores (C_6H_5 , CH_3 e OCH_3) levam a valores inferiores, e mesmo negativos, de m (**2b**, **7b**, **8b**, **10b**, **13b** e **14b**). Observa-se também que um segundo substituinte 2-nitro no anel elétron-aceitador também reduz o valor de m em relação ao análogo monossustituído 4-nitro.

A inclinação n é uma medida da sensibilidade do corante fenolato à mudança de polaridade do solvente, relativa à referência **1b**. Este coeficiente também apresentou dados interessantes em que os corantes com substituintes elétron-retiradores no anel fenolato, de uma forma geral, possuem valor de n reduzidos (valor médio de 0,76) enquanto que os corantes com substituintes elétron-doadores aumentam o valor de n (valor médio de 0,84).

Tabela 7. Valores dos coeficientes linear, m , e angular, n , dos gráficos dos valores de $E_T(\text{corante})$ em função dos valores de $E_T(\mathbf{1b})$ para os corantes **2b-14b**.

Corante	R ¹	R ²	m	n	R ²
2b	NO ₂	H	-4,9±2,4	0,95±0,04	0,95 (28)
3b	H	Br	20,9±1,6	0,67±0,03	0,96 (28)
4b	NO ₂	Br	11,6±2,5	0,70±0,04	0,91 (28)
5b	H	Cl	18,6±1,7	0,71±0,03	0,96 (28)
6b	NO ₂	Cl	7,8±2,5	0,77±0,04	0,93 (28)
7b	H	CH ₃	3,4±2,5	0,87±0,04	0,94 (28)
8b	NO ₂	CH ₃	-4,5±3,1	0,86±0,05	0,91 (28)
9b	H	C ₆ H ₅	8,0±2,2	0,78±0,04	0,94 (30)
10b	NO ₂	C ₆ H ₅	-1,0± 3,0	0,79±0,05	0,89 (31)
11b	H	F	13,5±2,5	0,81±0,04	0,93 (29)
12b	NO ₂	F	-1,2±3,5	0,93±0,06	0,90 (29)
13b	H	OCH ₃	-1,5±3,0	0,93±0,05	0,92 (29)
14b	NO ₂	OCH ₃	-4,7±4,0	0,84±0,07	0,85 (27)

Essas tendências podem ser resumidas por uma conclusão geral: fatores estruturais que aumentam a diferença nas eletrofilicidades das porções doadoras e aceitadoras de elétrons, ou a força doador-aceitadora dos corantes **2b-14b**, tendem a aumentar a sensibilidade da sonda a mudanças de polaridade do solvente e deslocar a banda solvatocrômica batocromicamente.

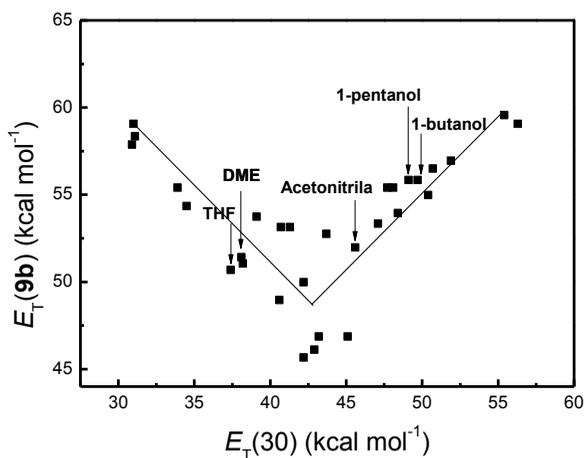
Os valores de E_T das iminas análogas dos compostos **2b-10b**, reportados na literatura (Nandi *et al.*, 2012; De Melo, 2016), também foram comparadas com os valores de $E_T(\mathbf{1b})$, apresentando tendências semelhantes as apresentadas anteriormente. Desta forma, tanto as iminas quanto os estilbenos comportam-se como uma classe similar sugerindo que as características estruturais das porções doadoras e aceitadoras de elétrons dos compostos é que define o comportamento similar de todos, independentemente da ponte conjugada.

4.2.4 Medidas de polaridade de misturas binárias

O solvatocromismo reverso apresentado pelos corantes representou uma motivação para tentar demonstrar pela primeira vez na literatura de uma reversão no solvatocromismo de uma sonda em misturas binárias de solventes. Para esta finalidade escolheu-se o corante **9b**, selecionando pares de solventes com valores de $E_T(\mathbf{9b})$ muito similares para representar cada uma das três regiões de polaridade na

Figura 32: (a) a região do solvatocromismo negativo (mistura 1-pentanol/1-butanol), (b) a região de solvatocromismo positivo (mistura THF/DME) e (c) a região de reversão no solvatocromismo (mistura DME/ acetonitrila). A racionalização feita foi de que, nas regiões positiva e negativa, as variações na composição da mistura binária não devem levar a mudanças consideráveis no valor de $E_T(\mathbf{9b})$. No entanto, na região da reversão, espera-se que o aumento do componente mais polar (acetonitrila) e, conseqüentemente, a polaridade do meio, deva levar a uma diminuição do valor de $E_T(\mathbf{9b})$ seguido do aumento do mesmo, resultando em uma inversão do comportamento solvatocrômico observado.

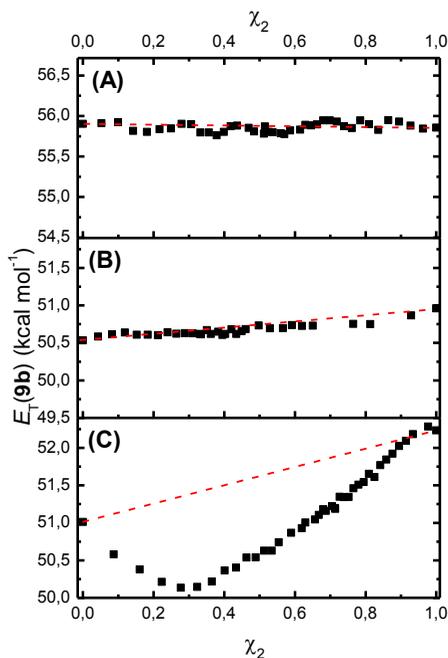
Figura 32. Valores de $E_T(\mathbf{9b})$ em função dos valores de $E_T(30)$. As setas indicam os solventes utilizados nos estudos de misturas binárias de solventes.



A **Figura 33** exibe gráficos dos valores $E_T(\mathbf{9b})$ em função da fração em mol do solvente mais polar (X_2) para as três misturas binárias de solventes. As **Figuras 33A** e **33B** mostram o comportamento de $\mathbf{9b}$ em misturas de 1-pentanol com 1-butanol e THF/DME, respectivamente, com pouca variação nos valores de $E_T(\mathbf{9b})$ com o aumento de X_2 , ou seja, um comportamento praticamente ideal em ambos os casos. Entretanto, para a mistura DME/acetonitrila (**Figura 33C**), observa-se um comportamento completamente diferente, pois inicialmente ocorre a diminuição e posteriormente o aumento dos valores de $E_T(\mathbf{9b})$ com o aumento de X_2 , desviando-se do

comportamento ideal. A diferença entre estes comportamentos pode ser atribuída à natureza dos pares de solventes: dois *n*-álcoois semelhantes na **Figura 33A** e dois éteres na **Figura 33B**, que justificam o comportamento praticamente ideal, e dois solventes com funcionalidades distintas na **Figura 33C** que levam ao afastamento significativo da idealidade.

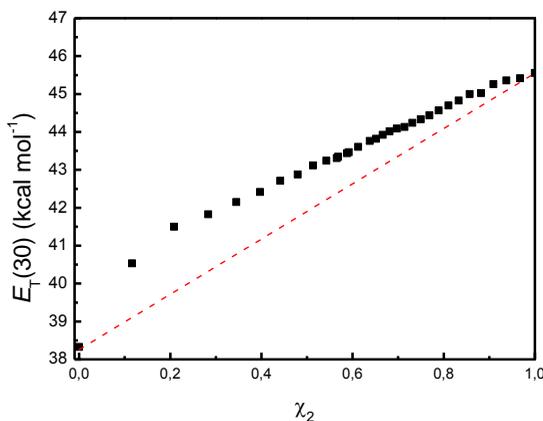
Figura 33. Valores de $E_T(\mathbf{9b})$ em função da fração em mol do solvente 2 nas misturas binárias: 1-pentanol/1-butanol (A), THF/DME (B) e DME/acetonitrila (C).



O efeito da não idealidade e de SP do corante **9b** em misturas de DME com acetonitrila podem ser avaliados empregando **CR**, já que este possui solvatocromismo negativo e para o qual não se espera nenhuma inversão nestas misturas de solventes. A **Figura 34** revela os valores de $E_T(\mathbf{30})$ em função da fração em mol do solvente mais polar da mistura DME/acetonitrila onde se verifica um comportamento não ideal característico de SP pelo solvente mais polar o qual é completamente

diferente do comportamento observado na **Figura 33C**. Na **Figura 34** os valores de $E_T(30)$ de todas as misturas variam entre os valores extremos de $38,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (DME) e $45,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (acetonitrila) e não excedem qualquer um desses limites. Em contrapartida, no gráfico da **Figura 33C** o valor mínimo de $E_T(9b)$ ($50,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $X_2 = 0,3$) encontra-se bem abaixo dos valores para os solventes puros, descartando assim a SP por um dos dois solventes como a causa exclusiva do desvio de um comportamento ideal.

Figura 34. Valores de $E_T(30)$ em função da fração em mol do solvente 2 da mistura binária de DME / acetonitrila.

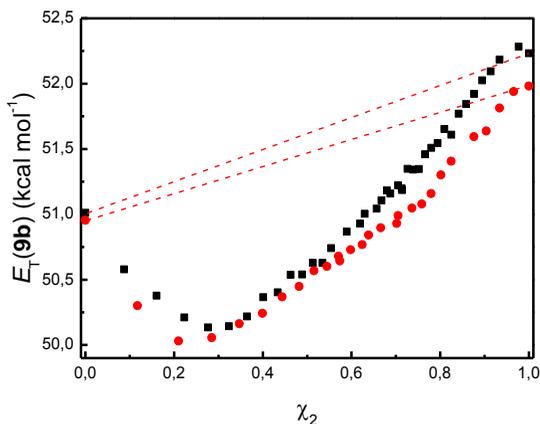


O gráfico na **Figura 33C** tampouco pode ser explicado por um efeito sinérgico dos dois solventes, pois nem a acetonitrila nem o DME são fortes doadores de LH e não são capazes de formar uma espécie de LH fortemente associada mais polar do que qualquer um dos seus componentes individuais (Reichardt, 2008). Essa espécie proporcionaria um ambiente de solvatação mais polar do que o acetonitrila pura, levando para um valor superior, em vez de menor, de $E_T(9b)$ em comparação com o valor acetonitrila, o que não é claramente o caso do gráfico da **Figura 33C**.

Outra evidência do efeito insignificante de uma espécie de LH associada formada entre os dois solventes nos valores de $E_T(9b)$ de suas misturas pode ser obtida a partir de uma comparação dos gráficos das misturas DME/acetonitrila e DME/acetonitrila- d_3 (**Figura 35**). A substituição de hidrogênio por deutério na acetonitrila, uma fraca

doadora de LH, afetaria sua interação com DME, um solvente que atua como um fraco aceitador de LH, DME. Como observado nos gráficos da **Figura 35**, essa substituição claramente tem algum efeito nos gráficos obtidos, mas esse efeito é bastante pequeno. Assim, a sinergia do solvente não pode ser considerada como a origem da reversão observada dos valores de $E_T(\mathbf{9b})$.

Figura 35. Valores de $E_T(\mathbf{9b})$ em função da fração em mol do solvente 2 nas misturas binárias (■) DME/acetonitrila e (●) DME/acetonitrila- d_3 .



Assim, a **Figura 33C** reproduz o solvatocromismo reverso do corante **9b** em uma mistura binária de solventes, na qual pequenas mudanças na composição do solvente permitem uma delicada variação da polaridade do meio. Apesar de exibir valores de $E_T(\mathbf{9b})$ muito semelhantes, como no caso dos outros pares de solventes, DME e acetoneitrila pertencem a regiões opostas (positiva e negativa) do comportamento solvatocrômico de **9b**. Além disso, os valores de $E_T(30)$ dos dois solventes são suficientemente distantes para ajustar a sutil alteração na polaridade do meio necessário para verificar a reversão do solvatocromismo. Portanto, em uma composição específica de solvente na mistura DME/acetoneitrila é capaz de reduzir o valor de $E_T(\mathbf{9b})$ para um mínimo, abaixo dos valores correspondentes nos solventes puros.

Uma possível explicação para o solvatocromismo reverso observado é semelhante à fornecida para o solvatocromismo dos corantes (*E*)-4-(nitroestiril)fenolatos substituídos em solventes puros,

apresentada anteriormente. O solvatocromismo do corante **9b** poderia ser interpretado em termos da capacidade do solvente para estabilizar o estado eletrônico fundamental e excitado do corante. As formas ressonantes benzenoide e quinonoide contribuem de forma muito importante para o híbrido de ressonância do composto. A forma ressonante que mais contribui para o híbrido de ressonância depende do meio. Em DME, a forma quinonoide é o contribuinte mais importante para o estado fundamental. Isso explica a região do solvatocromismo positivo verificado para **9b** em misturas binárias, com valores X_2 entre zero e 0,3. A adição de acetonitrila provoca um aumento gradual da polaridade do solvente e uma diminuição na diferença entre as energias do estado fundamental e excitado. A forma benzenoide, mais dipolar, é cada vez mais estabilizada pelo aumento gradual da polaridade do solvente, até se tornar a contribuição mais importante para o estado fundamental. Nesta fase, um aumento na polaridade do meio leva a um aumento na diferença entre as energias do estado fundamental e excitado verificando a ocorrência do solvatocromismo negativo.

4.2.5 Conclusões

Neste subcapítulo constatou-se que os compostos **7a** e **9a-12a** em sua forma desprotonada, geram **7b** e **9b-14b**, os quais são solvatocrômicos, o que permite que sejam utilizados como sondas na investigação de polaridade do meio. No estudo de polaridade de solventes puros verificou-se que os corantes apresentam solvatocromismo reverso. Observou-se que, nas faixas de concentrações das soluções dos corantes analisados, não ocorreu auto-agregação soluto-soluto e que os corantes também não sofrem fotoisomerização. Desta forma, o solvatocromismo reverso pode ser atribuído à contribuição das formas benzenoide e quinonoide para o híbrido de ressonância.

Através das análises multiparamétricas constatou-se que a estratégia de Catalán é a que mais bem descreve os sistemas estudados e que o parâmetro de acidez do solvente possui grande contribuição sobre o solvatocromismo observado.

A dispersão dos valores nos gráficos de $E_T(\text{corante})$ em função dos valores de $E_T(30)$ foi atribuída à natureza heterogênea dos corantes, sendo considerado então um híbrido dos corantes de Classe I e II. Desta forma, uma nova referência foi utilizada, o (*E*)-4-(nitroestiril)fenolato não substituído **1b**, tendo sido verificado que os gráficos dos valores de

$E_T(\text{corante})$ em função dos valores de $E_T(\mathbf{1b})$ apresentaram boas correlações. Verificou-se também que qualquer fator que aumente a diferença da eletrofilicidade das porções doadora e aceitadora dos corantes pode aumentar a sensibilidade à mudança de polaridade, assim como deslocar batocromicamente a banda solvatocrômica.

Ao contrário dos conjuntos de solventes, que sempre fornecerão um conjunto descontínuo de valores de polaridade, as misturas binárias de solventes permitem uma variação quase contínua na polaridade do meio, variando apenas a sua composição. Baseando-se nisso, o corante **9b** foi selecionado para ser o primeiro exemplo de solvatocromismo reverso claro e bem definido de um corante em misturas binárias de solventes. A escolha do corante **9b**, solúvel nos dois solventes escolhidos de polaridade intermediária, descartou outras possíveis explicações do fenômeno, como a fraca solubilidade e a agregação do corante, a não-idealidade da mistura de solventes ou alguma forma de sinergia, devido a associações de LH entre os dois componentes.

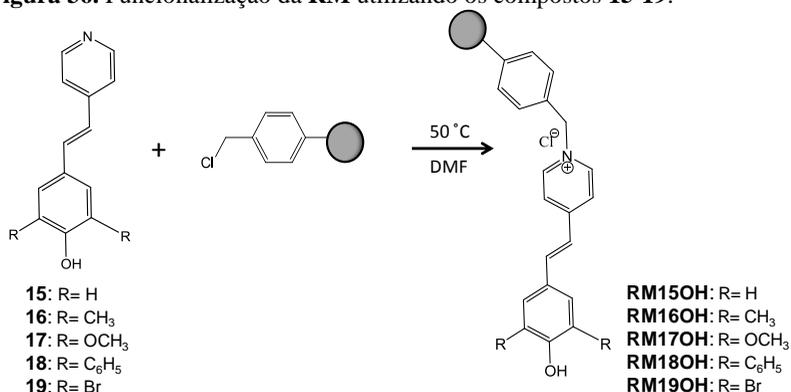
4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA RESINA DE MERRIFIELD COM A MEROCIANINA DE BROOKER E DERIVADOS PARA APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVO ÓPTICO NA DETECÇÃO DE ANALITOS ÂNIONICOS

Dentre as diversas aplicações das sondas pericrômicas, a utilização das mesmas como dispositivos ópticos na detecção de analitos aniônicos vem sendo bastante estudada. A maioria destes estudos é realizada em solução, porém alguns grupos de pesquisas vêm buscando sistemas alternativos, como materiais poliméricos, para a detecção eficiente de analitos aniônicos.

Desta forma, pensou-se em utilizar a resina de Merrifield (**RM**), como suporte para o desenvolvimento de quimiossensores, utilizando como porção sinalizadora a **MB** e alguns dos seus derivados fenólicos. Esta resina, por ser insolúvel em solventes orgânicos e em água, é amplamente utilizada como suporte em síntese orgânica, sem a necessidade de processos morosos de purificação, como coluna cromatográfica, ou recristalização, e sim apenas filtração e lavagem. Baseando-se nesta aplicação, realizou-se também a reação de sililação das resinas funcionalizadas com a **MB** e seus derivados fenólicos com o intuito de gerar possíveis quimiossímetros para a detecção de analitos aniônicos. Merece ser ressaltado que não há relatos na literatura da utilização **RM** funcionalizada para tais estudos. Os processos de funcionalização, reação de sililação, caracterização e aplicação como dispositivos ópticos na detecção de analitos aniônicos são apresentados a seguir.

4.3.1 Funcionalização e sililação da **RM**

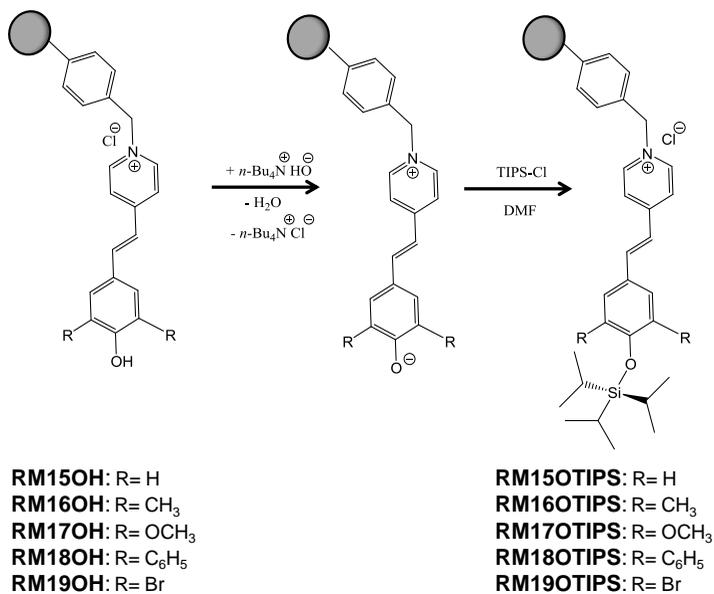
Os átomos de cloro ligados aos carbonos alifáticos presentes na resina de Merrifield permitem a funcionalização da mesma por substratos que apresentem grupos nucleofílicos (Graebin e Eifler-Lima, 2005). Assim, através da reação de substituição nucleofílica alifática foi possível a substituição dos grupos cloro pelos compostos **15-19** (**Figura 36**). A **RM** inicialmente era incolor e após as reações de funcionalização passou a ser amarela em todos os casos.

Figura 36. Funcionalização da RM utilizando os compostos 15-19.

Cada resina funcionalizada foi lavada com porções de diversos solventes a fim de retirar o composto orgânico que não reagiu e ao realizar este procedimento foi observada a mudança de coloração do material indicando desprotonação do corante. Desta forma a resina foi novamente protonada com ácido acético, seguida de filtração, lavagem e secagem.

Após a funcionalização, metade da massa obtida, em cada resina, foi destinada à reação de sililação. Em uma primeira etapa desta reação, a resina foi intumescida e desprotonada com pequena quantidade de TBAOH, fato observado pela mudança de coloração: a resina amarela passou a ser azul, verde ou violeta, dependendo do material funcionalizado utilizado. Após a filtração da resina desprotonada, esta foi colocada para reagir com TIPS-Cl na presença de DMF, seguido de lavagem, filtração e secagem. Verificou-se que as esferas tornaram a ficar amarelas, porém com aspecto mais brilhante. A reação de sililação é ilustrada na **Figura 37**.

Figura 37. Reação de sililação das resinas funcionalizadas.



4.3.2 Caracterização das resinas funcionalizadas fenólicas e sililadas

Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas para verificar a ocorrência da funcionalização da **RM** e posterior reação de sililação. Inicialmente, determinaram-se as quantidades de **15-19** ancorados na **RM** através da curva de calibração destes compostos em DMF. A **Figura 38** exibe os espectros de UV-vis (**A**) e a curva de calibração do composto **16** (**B**) com máximo em 334 nm. Foi obtida a equação através do ajuste linear dos dados experimentais: Absorbância = 23140,1 c (**16**) + 0,089 ($R^2 = 0,99975$). Assim, calculou-se a massa de **16** restante no meio reacional e conhecendo a massa inicial adicionada determinou-se a quantidade do composto ancorado na **RM** (22 mg de **16** por grama de resina). As curvas de calibração utilizadas para a quantificação dos outros compostos encontram-se nas **Figuras A46-A49**. As massas determinadas dos compostos ancorados nas funcionalizações são apresentadas na **Tabela 8**.

Figura 38. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de **16** e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando-se valores de absorbância em 334 nm.

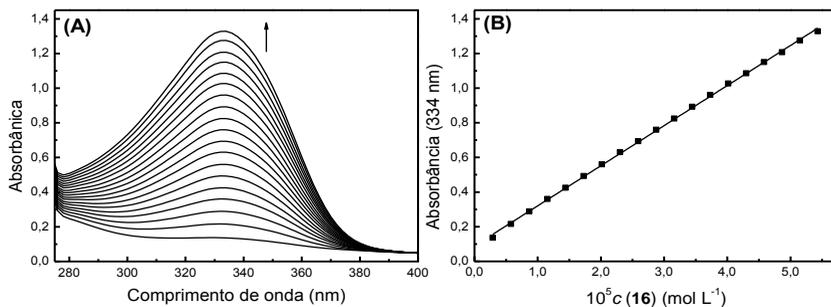
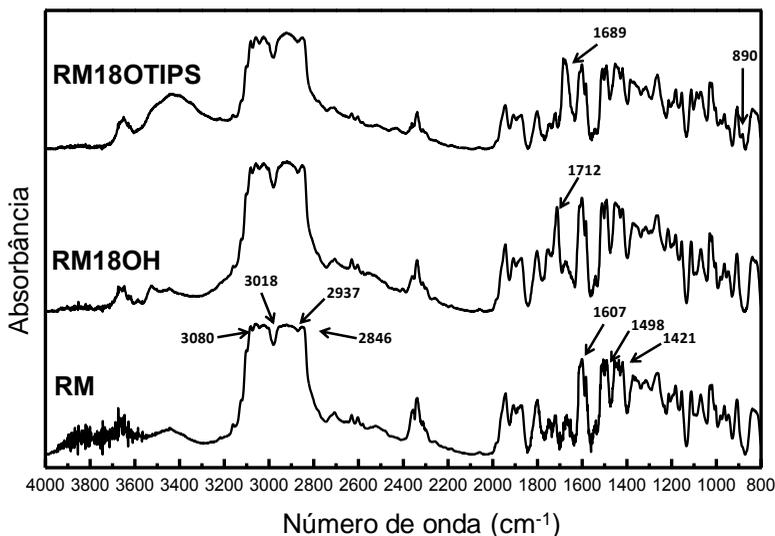


Tabela 8. Massa (mg) dos compostos **15-19** ancorados por grama de **RM**.

Composto	Resina funcionalizada	Massa do composto por grama de resina (mg)
15	RM15OH	26
16	RM16OH	22
17	RM17OH	28
18	RM18OH	10
19	RM19OH	40

Na **Figura 39** estão expostos os espectros de IV de **RM**, **RM18OH** e **RM18OTIPS**. A resina de partida apresenta estiramentos característicos em 3080 e 3018 cm^{-1} (H-C=), 2937 e 2846 cm^{-1} (H-C-), 1607 , 1498 e 1421 cm^{-1} (C=C), semelhantes ao espectro encontrado na literatura (Pina-Luis *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2014). Quando funcionalizada com o composto **18** observa-se o aparecimento da banda em 1711 cm^{-1} podendo ser referente ao estiramento C=C do composto ancorado, próximo aos reportados na literatura (Nandi *et al.*, 2014; Lemee *et al.*, 2015). Quando **RM18OH** passa por reação de sililação, gerando **RM18OTIPS**, observa-se o desaparecimento da banda em 1711 cm^{-1} e a ocorrência de uma banda em 1682 cm^{-1} que também é referente a estiramento C=C , indicando a modificação do corante. Uma banda em 878 cm^{-1} também aparece após reação de sililação, sendo correspondente ao estiramento Si-O (Palomino *et al.*, 2007). Os espectros da **Figura 39** são representativos para as demais resinas fenólicas e sililadas (**Figuras A50-A53**).

Figura 39. Espectros de IV de **RM**, **RM18OH** e **RM18OTIPS**, em pastilha de KBr.



As análises termogravimétricas foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos materiais. As **Figuras 40, 41 e 42** apresentam as curvas termogravimétricas (TG) (porcentagem de massa em função da temperatura) e suas correspondentes derivadas (DTG) (taxa de perda de massa em função da temperatura) da **RM**, **RM15OH** e **RM15OTIPS**, respectivamente. A resina não modificada (**Figura 40**) apresenta degradações em 333,6; 451,8; 528,3 e 551,2 $^{\circ}\text{C}$, sendo que a maior degradação ocorreu em 451,8 $^{\circ}\text{C}$. Já a resina funcionalizada **RM15OH** (**Figura 41**) apresenta temperatura de perda de solvente em 151,7 $^{\circ}\text{C}$, referente ao DMF utilizado na reação (Takagi *et al.*, 1992; Sladkova *et al.*, 2015), e duas degradações em 397,6 e 493,3 $^{\circ}\text{C}$, diminuindo a estabilidade térmica do material (Gaikwad *et al.*, 2013). Já a resina sililada **RM15OTIPS** (**Figura 42**) apresenta degradações em 124,3 e 229,0 $^{\circ}\text{C}$ referentes à perda de solvente e de TIPS-Cl utilizados na reação, respectivamente, e duas degradações em 401,0 e 442,2 $^{\circ}\text{C}$ diferentes das temperaturas de degradação de **RM15OH**, indicando a ocorrência da reação de sililação.

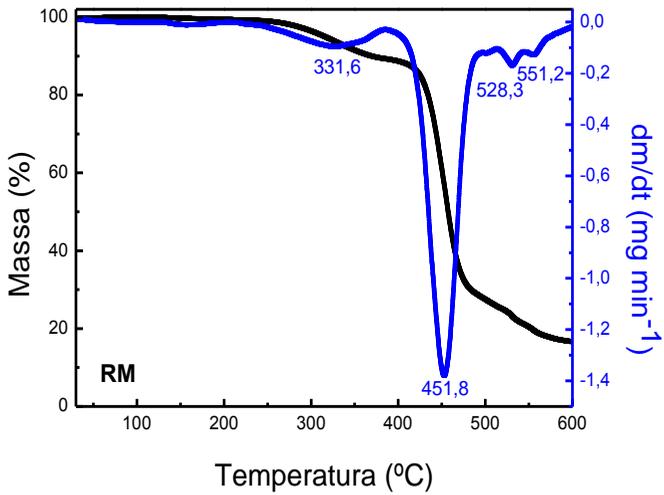
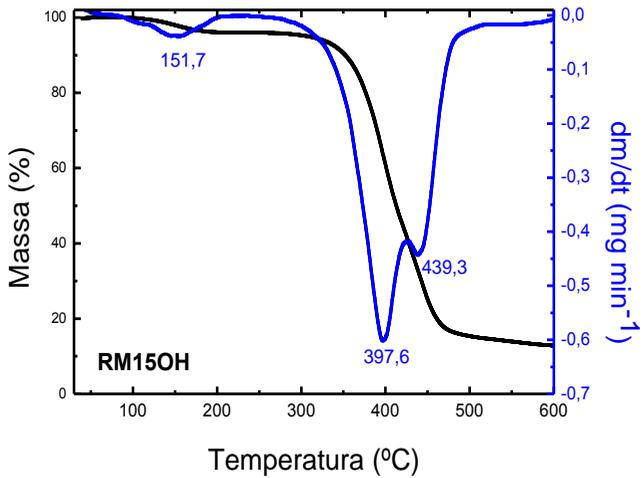
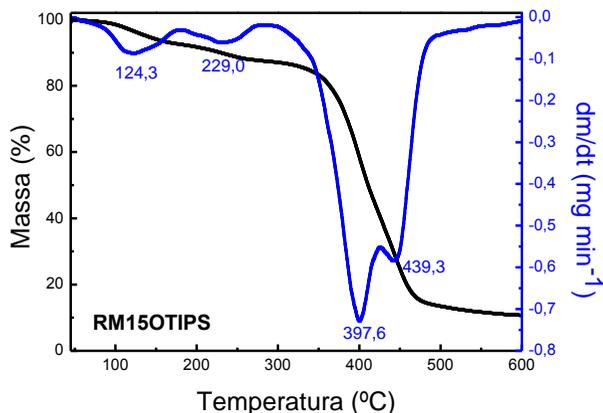
Figura 40. Curvas de TG e DTG para RM.**Figura 41.** Curvas de TG e DTG para RM15OH.

Figura 42. Curvas de TG e DTG para **RM15OTIPS**.



Em todas as resinas houve diminuição da estabilidade térmica e as resinas sililadas também apresentaram degradações distintas das suas análogas fenólicas. Os valores de temperatura máxima de degradação destes materiais estão apresentados na **Tabela 9** e suas respectivas curvas termogravimétricas se encontram nas **Figuras A54-A61**.

Tabela 9. Temperaturas de degradação das resinas.

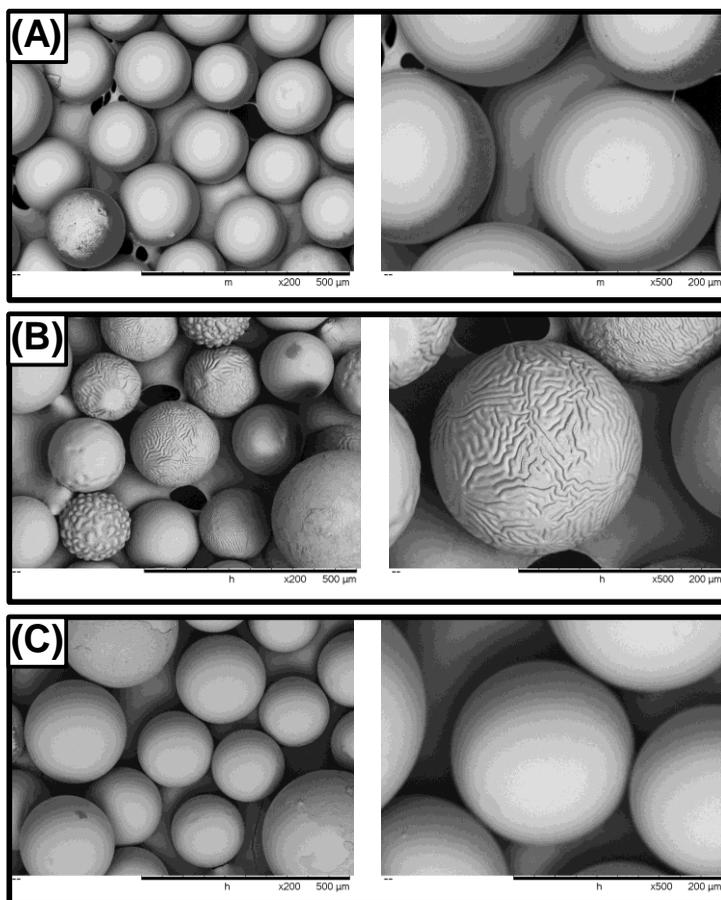
RM	T_{\max} (°C)*	T_{\max} (°C)*	T_{\max} (°C)*	T_{\max} (°C)*	T_{\max} (°C)*
RM		331,6	451,8	528,3	551,2
RM15OH	151,7	397,6	439,3		
RM16OH	168,7	390,4	441,8		
RM17OH	144,0	402,3	441,6		
RM18OH	172,2	396,7	444,4		
RM19OH	149,0	401,7	437,2		
RM15OTIPS	124,3	229,0	401,0	442,2	
RM16OTIPS	160,7	234,8	397,0	442,6	
RM17OTIPS	136,0	235,9	401,9	437,6	
RM18OTIPS	71,8	235,8	385,6	442,2	
RM19OTIPS	146,9	405,3	439,2		

*Valores de temperatura máxima de degradação obtidas da DTG.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para avaliar a morfologia dos materiais. Observa-se que as

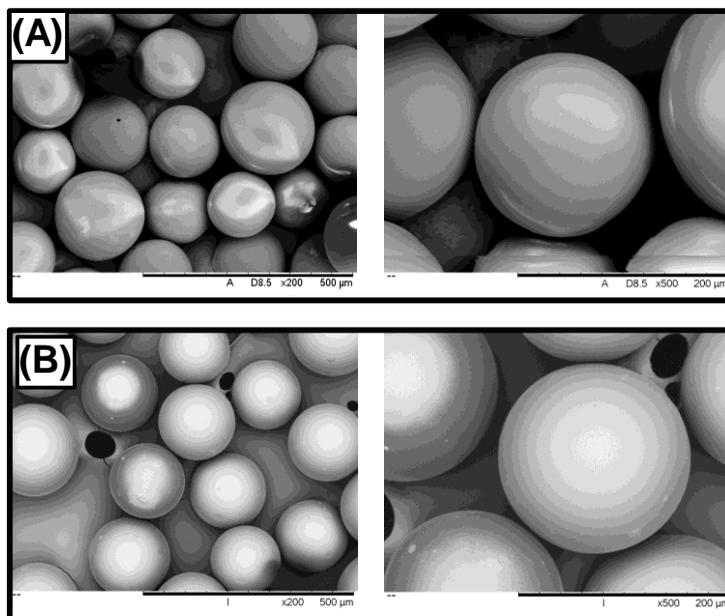
esferas de resina não modificada, **Figura 43A**, possuem superfície lisa e uniforme, porém quando o composto **17** é ancorado, gerando a resina **RM17OH (Figura 43B)**, a superfície das esferas torna-se vincada. Sugere-se que esta mudança na morfologia ocorra devido à interação dos átomos de cloro da resina com os hidrogênios das hidroxilas presentes no derivado da **MB** ancorado. Quando o corante passa por reação de sililação, gerando **RM17OTIPS (Figura 43C)**, a superfície volta a ser lisa, uma vez que um grupo volumoso (**TIPS**) está sendo ligado ao corante e causando a expansão da superfície das esferas.

Figura 43. Micrografias de MEV de **RM (A)**, **RM17OH (B)** e **RM17OTIPS (C)**.



Este comportamento também é observado para as resinas funcionalizadas **RM15OH**, **RM16OH** e **RM18OH** e suas respectivas resinas sililadas, sendo que as micrografias encontram-se apresentadas nas **Figuras A62-A64**. Curiosamente, a resina funcionalizada **RM19OH** não apresentou superfície enrugada (**Figura 44A**) visto que apresenta bromos em sua estrutura. Sugere-se que neste caso o bromo, por ser volumoso e por ocorrer repulsão com cloros presentes na resina, deve dificultar as interações dos hidrogênios das hidroxilas fenólicas com os grupos cloro remanescentes. A resina sililada **RM19OTIPS** (**Figura 44B**) não revelou modificação na morfologia, possuindo assim superfície homogênea como as demais resinas funcionalizadas.

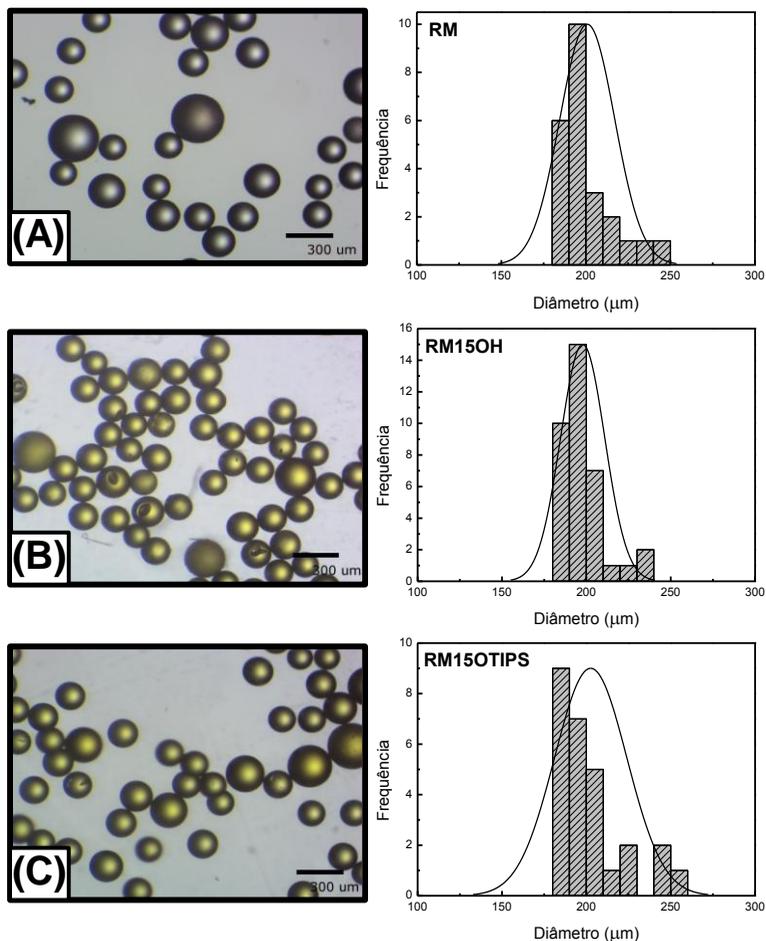
Figura 44. Micrografias de MEV de **RM19OH** (A) e **RM19OTIPS** (B).



Os tamanhos das esferas também foram verificados através da imagem obtida em microscópio óptico e com auxílio do programa de domínio público ImageJ. A **Figura 45A** exibe a imagem do microscópio óptico e o gráfico de frequência em função do diâmetro para **RM**, constatando-se diâmetros de 180-250 μm. A resina funcionalizada **RM15OH** (**Figura 45B**) e **RM15OTIPS** (**Figura 45C**) apresentaram diâmetros de 180-240 μm e 180-260 μm, respectivamente. Assim, a

funcionalização não causou mudança no tamanho das esferas. Os outros materiais preparados apresentam esferas com diâmetros semelhantes aos descritos acima e as suas imagens de microscópio óptico e histogramas constam nas **Figuras A65-A68**.

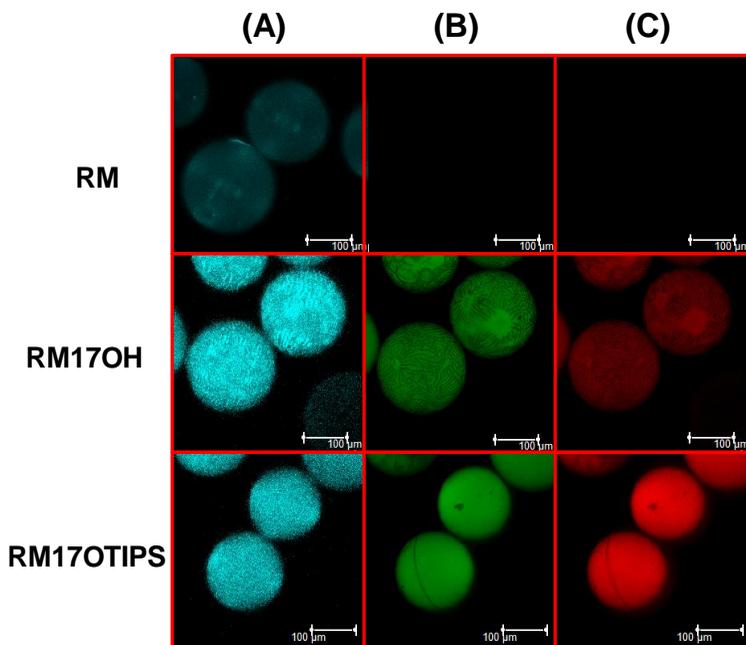
Figura 45. Imagem do microscópio óptico e gráfico de frequência versus diâmetro das esferas de **RM (A)**, **RM150H (B)** e **RM150TIPS (C)**.



Baseando-se no fato de que a **MB** protonada é fluorescente (Kashida *et al.*, 2009), a emissão de fluorescência das resinas foi

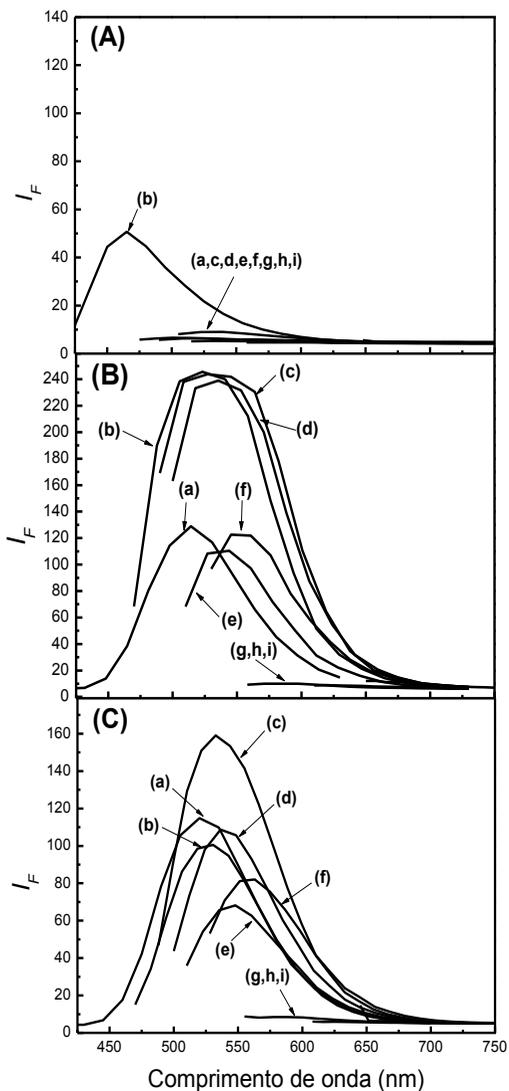
investigada por microscopia confocal de varredura a laser. Na **Figura 46** estão expostas as imagens de fluorescência de **RM**, **RM17OH** e **RM17OTIPS** excitadas em comprimentos de onda variados: $\lambda_{exc} = 405$ nm (**A**), $\lambda_{exc} = 488$ nm (**B**) e $\lambda_{exc} = 514$ nm (**C**). Observou-se que a resina não modificada (**RM**) apresenta uma emissão de fluorescência de muito pequena intensidade, de cor azul, quando excitada em 405 nm. Não foi verificada emissão de fluorescência pela excitação da **RM** em 488 nm e 514 nm. Por outro lado, as resinas **RM17OH** e **RM17OTIPS** emitem fluorescência nas cores azul, verde e vermelha quando excitadas em 405, 488 e 514 nm, respectivamente. Sugere-se que esta multifluorescência possa estar relacionada com as diversas regiões da resina, de micropolaridade distintas, em que os derivados da **MB** foram ancorados. Todas as resinas modificadas apresentam fluorescência diversificada e suas imagens estão nas **Figuras A69** e **A70**.

Figura 46. Imagens de microscopia confocal de **RM**, **RM17OH** e **RM17OTIPS** usando como fonte de excitação o laser de UV (405 nm) (**A**), azul (488 nm) (**B**) e verde (514 nm) (**C**).



Os espectros de emissão de fluorescência das resinas estudadas também foram obtidos utilizando o microscópio confocal. As amostras foram excitadas em nove comprimentos de onda, como exibidos na **Figura 47**. A **RM (Figura 47A)**, somente possui emissão de fluorescência quando excitada em 458 nm e com pouca intensidade, uma vez que foi necessária a potência de 80% do laser para excitar a amostra e assim a emissão de fluorescência poder ser visualizada. A resina funcionalizada **RM17OH (Figura 47B)** possui emissão de fluorescência quando excitada em seis comprimentos de onda dos nove estudados: $\lambda_{exc} = 405$ nm com emissão máxima em 514 nm; $\lambda_{exc} = 458$ nm com emissão máxima em 524 nm; $\lambda_{exc} = 476$ e 488 nm com emissão máxima em 536 nm; $\lambda_{exc} = 496$ nm com emissão máxima em 540 nm e $\lambda_{exc} = 514$ nm com emissão máxima em 553 nm. O material quando excitado em 543, 594 e 633 não possui emissão de fluorescência mesmo utilizando potência de 80% de cada laser. A resina sililada **RM17OTIPS (Figura 47C)** também emitiu fluorescência quando excitada nos mesmos comprimentos de onda citados anteriormente, porém apresentou comprimento de emissão máxima distinta do seu precursor fenólico: $\lambda_{exc} = 405$ nm com emissão máxima em 520 nm; $\lambda_{exc} = 458$ nm com emissão máxima em 528 nm; $\lambda_{exc} = 476$ nm com emissão máxima em 533 nm; $\lambda_{exc} = 488$ nm com emissão máxima em 540 nm; $\lambda_{exc} = 496$ nm com emissão máxima em 547 nm e $\lambda_{exc} = 514$ nm com emissão máxima em 559 nm, também utilizando potência do laser de 8-20%. As demais resinas apresentam comportamento semelhante e seus espectros de emissão de fluorescência estão exibidos nas **Figuras A71-A74**.

Figura 47. Espectros de emissão de fluorescência de **RM (A)**, **RM17OH (B)** e **RM17OTIPS (C)** excitados em comprimentos de onda de: 405 nm (a), 458 nm (b), 476 nm (c), 488 nm (d), 496 nm (e), 514 nm (f), 543 nm (g), 594 nm (h) e 633 nm (i).



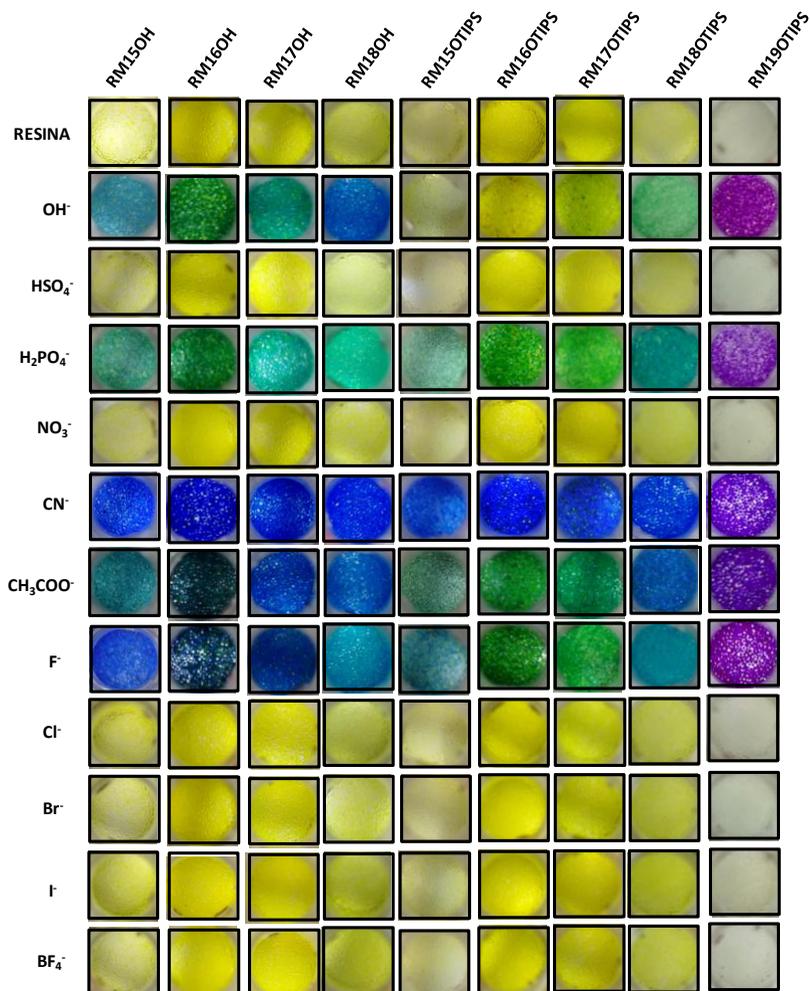
4.3.3 Estudo das resinas funcionalizadas fenólicas como quimiossensores ácido-base e das resinas funcionalizadas sililadas como quimiodosímetros na detecção de analitos aniônicos

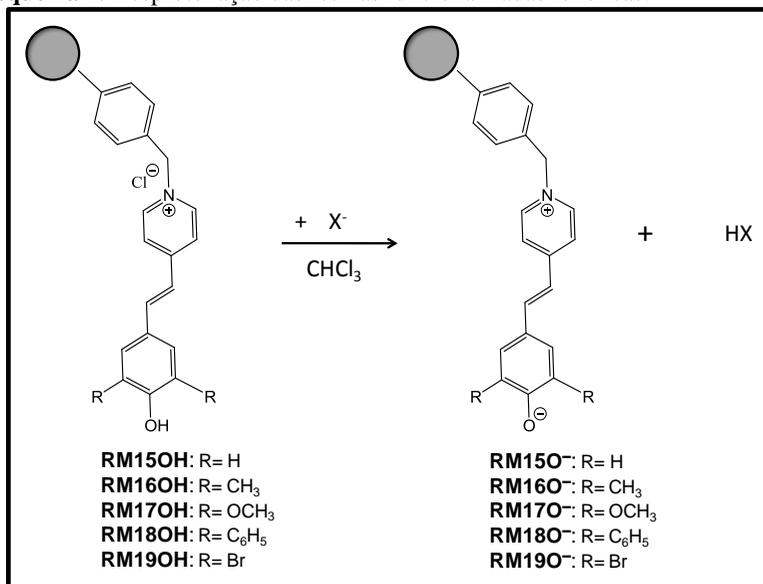
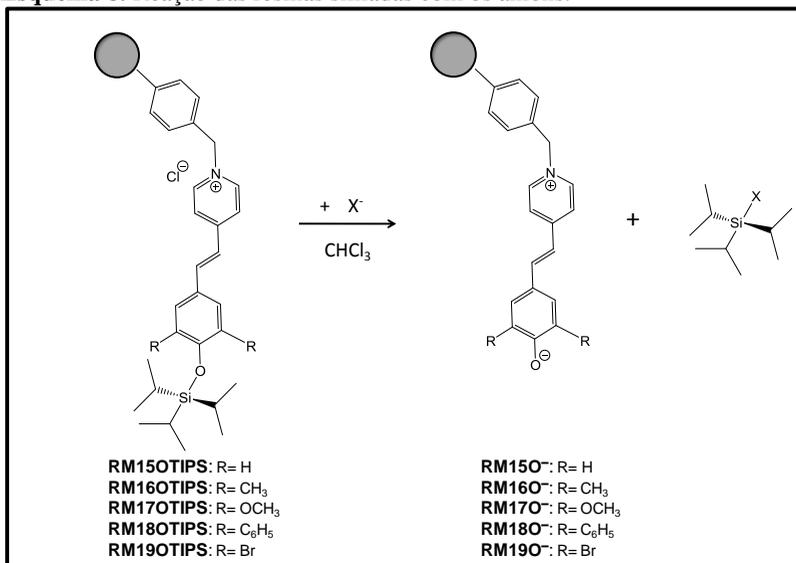
A **Figura 48** mostra o comportamento das resinas funcionalizadas, intumescidas em clorofórmio, na ausência e na presença de diversos ânions, na forma de sais de tetra-*n*-butilamônio. Os materiais apresentam coloração amarela e após a adição de soluções de H_2PO_4^- , CN^- , CH_3COO^- e F^- , preparadas em clorofórmio, uma variedade de colorações foi observada.

Assim, por exemplo, na presença de H_2PO_4^- a resina **RM16OH** apresenta coloração verde-escura enquanto que as resinas **RM18OH** e **RM19OTIPS** apresentam coloração ciana e roxa, respectivamente. A mudança de coloração dos dispositivos de detecção está relacionada com a capacidade do ânion para abstrair o próton dos quimiossensores fenólicos (**Esquema 7**), gerando as respectivas espécies fenolatos, ou de clivar a ligação silil éter no caso dos quimiodosímetros sililados, também gerando as respectivas espécies fenolatos (**Esquema 8**).

Não foi possível realizar os ensaios com os ânions para a resina **RM19OH** uma vez que esta não permanece protonada na presença do solvente. As resinas funcionalizadas fenólicas foram colocadas na presença de hidróxido com o intuito de se utilizar a coloração apresentada como referência do aparecimento da espécie fenolato tanto para os quimiossensores como para os quimiodosímetros. Porém, não ocorreu a total desprotonação dos fenóis uma vez que o TBAOH utilizado apresenta 30 moléculas de água de coordenação, impossibilitando o hidróxido de desprotonar moléculas do corante localizadas mais internamente na resina, já que esta é um material hidrofóbico. Os ensaios realizados com os ânions foram estudados em concentrações entre $4,6 \times 10^{-5}$ - $7,3 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e as imagens são exibidas nas **Figuras A75-A79**.

Figura 48. Imagens das resinas funcionalizadas na presença de $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos diversos ânions estudados.



Esquema 7. Desprotonação das resinas funcionalizadas fenólicas.**Esquema 8.** Reação das resinas sililadas com os ânions.

Através da combinação dos resultados do ensaio acima, para os analitos em que houve interação com os quimiossensores/quimiodosímetros, é possível determinar qual ânion está sendo analisado uma vez que cada resultado apresenta uma cor distinta. Por exemplo, é possível determinar o ânion CH_3COO^- pois a combinação dos resultados deste ânion difere das demais respostas.

Devido ao fato das resinas funcionalizadas serem fluorescentes, **RM17OH (Figura 49)** e **RM17OTIPS (Figura 50)** tiveram a fluorescência analisada na presença dos ânions. Utilizando-se a lâmpada de UV como fonte de excitação ($\lambda_{\text{exc}} = 354 \text{ nm}$) foi verificado que na presença de concentrações crescentes de H_2PO_4^- , CN^- , CH_3COO^- e F^- ocorre a supressão na intensidade da emissão. Em **RM17OH** a supressão da intensidade de emissão ocorre na presença de concentrações menores de ânions do que **RM17OTIPS**, podendo ser pela maior facilidade do ânion em abstrair um próton do que causar a clivagem da ligação silil éter.

Figura 49. Imagens de **RM17OH** exposto à lâmpada de UV (365 nm) na presença de concentração crescente de ânions.

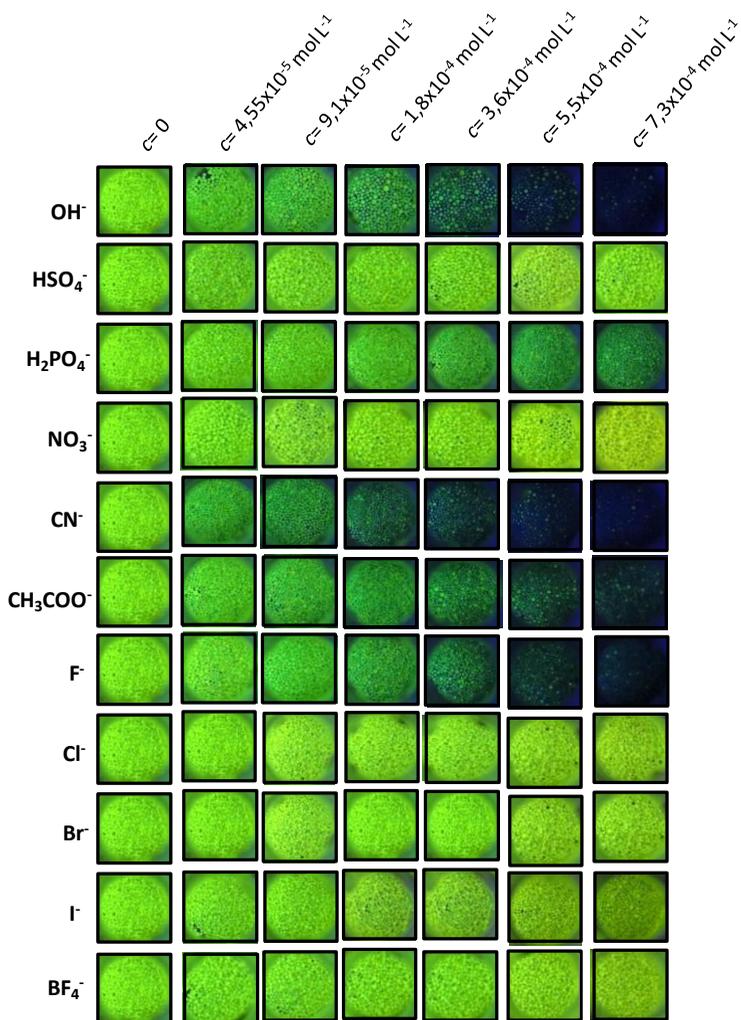
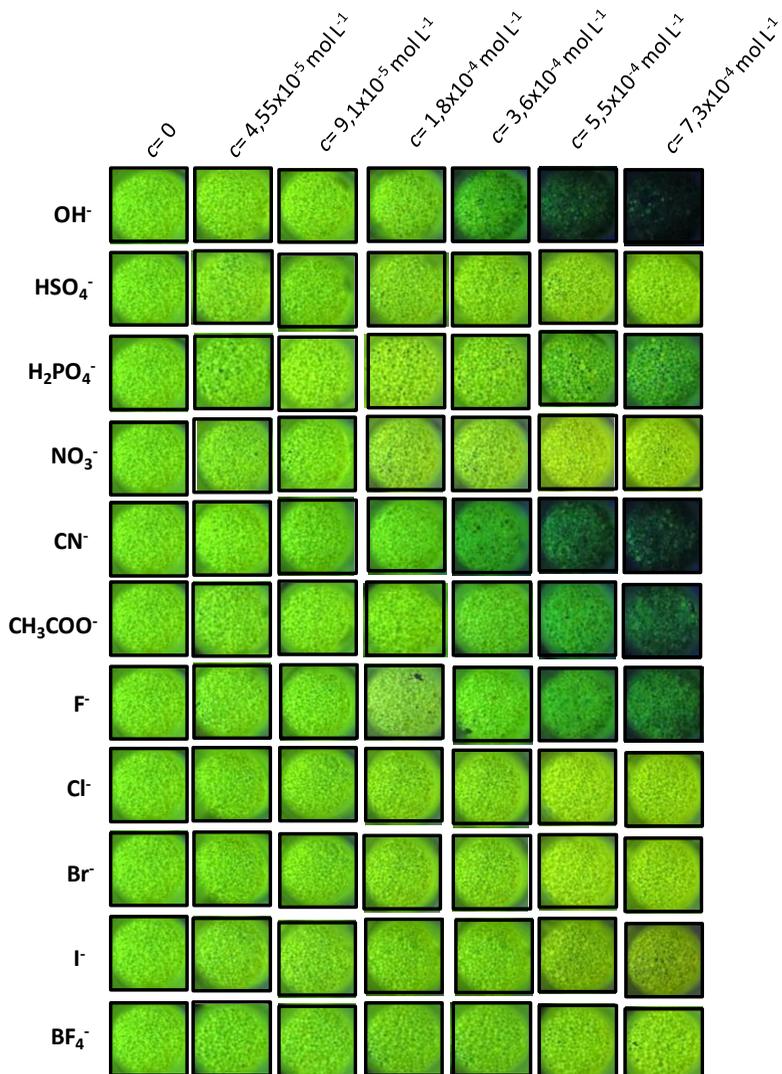


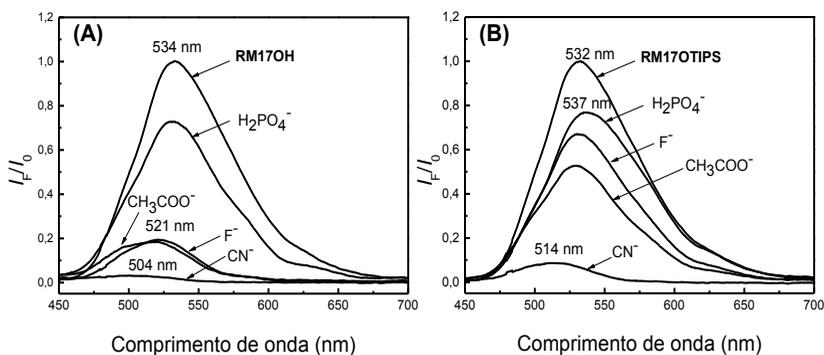
Figura 50. Imagens de **RM17OTIPS** exposta à lâmpada de UV (365 nm) na presença de concentração crescente de ânions.



A resina funcionalizada **RM17OH** (**Figura 51A**) apresenta emissão de fluorescência máxima em 534 nm e quando colocada na presença dos ânions H_2PO_4^- , CN^- , CH_3COO^- e F^- ocorre a supressão da intensidade de emissão de fluorescência neste comprimento de onda. Os

ânions CH_3COO^- e F^- deslocam a intensidade máxima de emissão para 521 nm e para o CN^- a emissão máxima passa a ocorrer em 504 nm. A resina **RM17OTIPS** (**Figura 51B**) possui emissão de fluorescência máxima em 532 nm e na presença de H_2PO_4^- , CN^- , CH_3COO^- e F^- possui comportamento semelhante a seu análogo fenólico, porém, neste caso, H_2PO_4^- e CN^- deslocam a emissão máxima para 537 e 514 nm, respectivamente. Este fato pode ser devido aos ânions estarem interagindo com o dispositivo de detecção em regiões distintas na resina já que cada ânion apresenta tamanho e geometria distinta.

Figura 51. Espectros de emissão de fluorescência de **RM17OH** (A) e **RM17OTIPS** (B) na ausência e na presença de H_2PO_4^- , CH_3COO^- , F^- e CN^- ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).



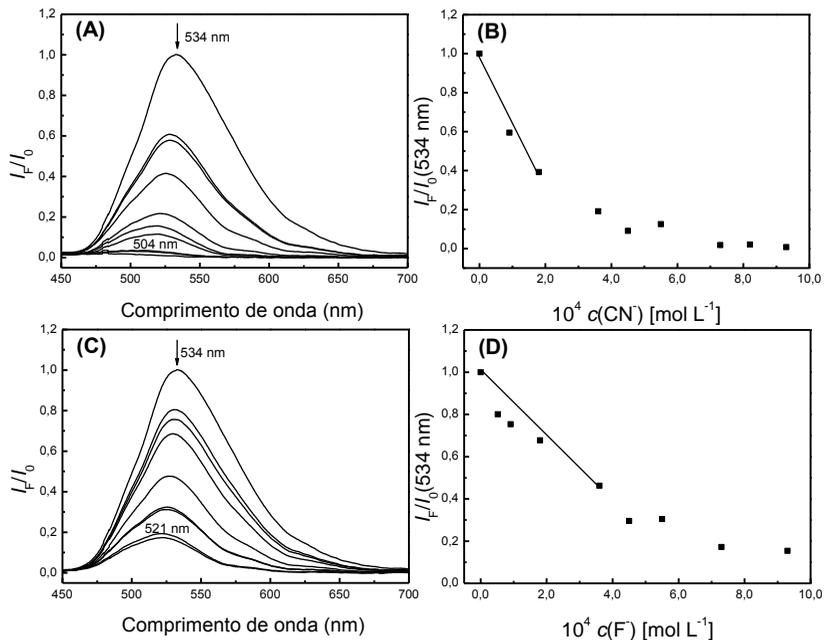
4.3.4 Títulações das resinas funcionalizadas **RM17OH** e **RM17OTIPS** com CN^- e F^-

Nas **Figuras 52A** e **52C** são exibidos os espectros de emissão de fluorescência de **RM17OH** na presença de concentrações crescentes de CN^- e F^- , respectivamente. Verifica-se que com o aumento da concentração do ânion ocorre a supressão da fluorescência seguido de deslocamento hipsocrômico da banda de emissão, ou seja, a banda de emissão com máximo em 534 nm passa a possuir máximo em 504 nm na presença de CN^- e 521 nm na presença de F^- .

As curvas obtidas através da intensidade de emissão de fluorescência em 534 nm em função da concentração de CN^- e F^- são mostradas nas **Figuras 52B** e **52D**, respectivamente. Na titulação da resina com CN^- a intensidade de emissão de fluorescência torna-se constante acima de $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ enquanto que para F^- a constância é

observada acima de $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação foram estimados a partir da região linear de cada curva de titulação, sendo $LD = 6,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 2,16 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para CN^- e $LD = 9,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 3,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para F^- .

Figura 52. Espectros de emissão de fluorescência de **RM17OH** na presença de concentrações crescentes de CN^- (A) e F^- (C). Curva da intensidade de emissão de fluorescência (534 nm) em função de $c(\text{CN}^-)$ (B) e $c(\text{F}^-)$ (D). O segmento linear foi utilizado para estimar LD e LQ. $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

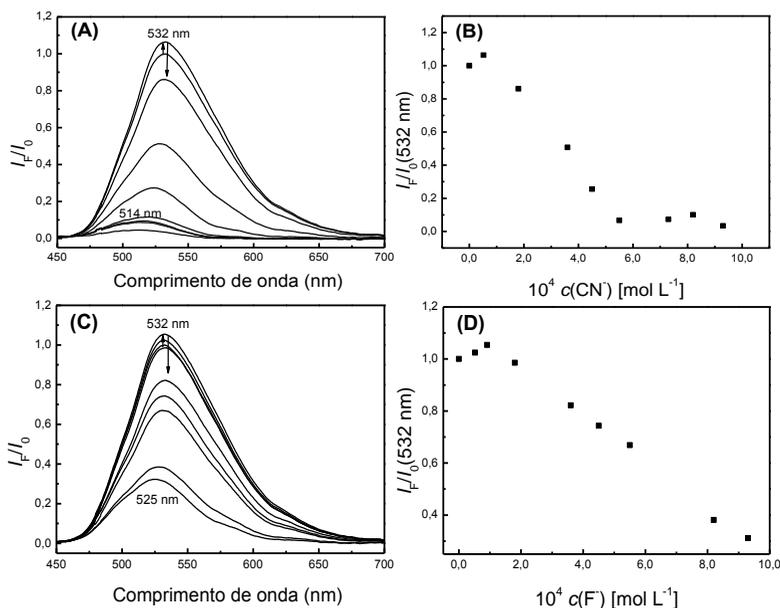


As **Figuras 53A** e **53C** mostram os espectros de emissão de fluorescência de **RM17OTIPS** também na ausência e presença de concentrações conhecidas e crescentes de CN^- e F^- , respectivamente. Observa-se que ao adicionar concentrações baixas do ânion ($5,2 \times 10^{-5} - 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) ocorre aumento na intensidade de emissão de fluorescência e em concentrações maiores de ânion ocorre a diminuição desta intensidade.

Na **Figura 53B** e **53D** são exibidas as curvas de calibração construídas a partir da intensidade de emissão de fluorescência em 532 nm em função da concentração de CN^- e F^- , respectivamente. Nota-se

que na titulação com CN^- a partir de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a intensidade de emissão de fluorescência torna-se constante enquanto que na titulação usando-se F^- a intensidade de fluorescência continua diminuindo até a concentração máxima estudada ($9,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Não foi possível determinar os limites de detecção e quantificação, pois na titulação inicialmente ocorre um aumento, e em concentrações maiores a diminuição, da intensidade de emissão de fluorescência em ambos os casos não apresentado assim linearidade para obter os limites. Este perfil de titulação foi observado recentemente em titulações de ânions utilizando como quimiodosímetro a **MB** sililada e ancorada na **EHEC** (Lindner e Machado, 2018).

Figura 53. Espectros de emissão de fluorescência de **RM17OTIPS** na presença de concentrações crescentes de CN^- (A) e F^- (C). Curva da intensidade de emissão de fluorescência (532 nm) em função de $c(\text{CN}^-)$ (B) e $c(\text{F}^-)$ (D).



4.3.5 Conclusões

A **RM** foi funcionalizada com a **MB** e derivados e posteriormente sililada sendo todas as modificações realizadas através de reações de substituição nucleofílica, com procedimentos simples e práticos. As resinas funcionalizadas fenólicas e sililadas foram caracterizadas por meio das técnicas de IV, TGA, MEV, microscopia óptica e confocal. A técnica de microscopia confocal mostrou que as resinas funcionalizadas apresentam multifluorescência podendo o fenômeno ser explicado pelo fato do corante encontrar-se distribuído em microambientes distintos no material funcionalizado.

As resinas funcionalizadas fenólicas e sililadas foram expostas a diversas concentrações dos ânions estudados, apresentando mudança de coloração e fluorescência na presença de H_2PO_4^- , CH_3COO^- , F^- e CN^- indicando a desprotonação do fenol, no caso dos quimiossensores, e clivagem da ligação silil éter, no caso dos quimiodosímetros.

Curvas de titulação de **RM17OH** e **RM17OTIPS** foram realizadas tanto para CN^- quanto para F^- , possibilitando obter os limites de detecção e quantificação para somente para **RM17OH**. Não foi possível calcular estes limites para o quimiodosímetro **RM17OTIPS** uma vez que em ambas as titulações não ocorreram uma linearidade inicial necessária para adquirir tais limites.

4.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE XEROGÉIS HÍBRIDOS A BASE DE SÍLICA FUNCIONALIZADOS COM A MEROCIANINA DE BROOKER E APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS ÓPTICOS NA DETECÇÃO DE ANALITOS ÂNIONICOS

Após desenvolver o projeto da funcionalização da **RM**, ainda tinha-se a necessidade de se planejar um material funcionalizado que atuasse como quimiossensor para detectar ânions em sistemas aquosos, visto que alguns destes analitos podem levar a contaminações ambientais devastadoras. Para isso pensou-se em desenvolver xerogéis a base de sílica contendo grupos cloropropil em sua estrutura uma vez que o uso desse tipo de material na detecção de analitos aniônicos ainda não foi reportado na literatura. Para a síntese do xerogel diversos fatores podem ser modificados como temperatura e tempo de reação, o que leva a materiais com propriedades bem distintas.

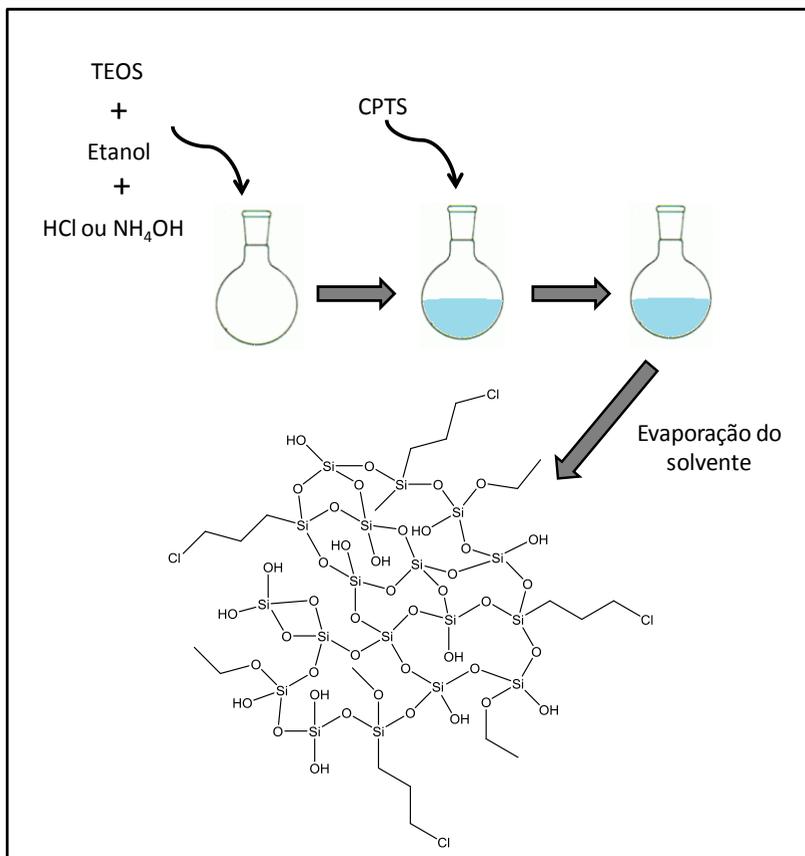
Desta forma, pensou-se em sintetizar xerogéis variando a proporção orgânica-inorgânica (CPTS-TEOS) e o tipo de catalisador (ácido ou base) a ser utilizado, mantendo o tempo e temperatura de cada etapa da reação semelhante ao encontrado na literatura (Magosso *et al.*, 2006; Bittencourt, 2015; Winiarski, 2017). Inicialmente, tentou-se desenvolver filmes depositados em lamínulas de vidro, porém não foi obtido sucesso pois após secagem, o filme trincava e se desprendia do suporte. Assim, decidiu-se trabalhar com o xerogel em pó e suportá-lo em um polímero natural e de baixo custo. Foi utilizado o alginato de sódio, um polissacarídeo que apresenta grande capacidade de absorção de água sem sofrer alteração. Os resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

4.4.1 Síntese e funcionalização dos xerogéis

Na síntese de cada xerogel utilizou-se o TEOS para a formação da matriz de sílica. Inicialmente o precursor é hidrolisado utilizando catalisador ácido ou básico e em seguida ocorrem reações de condensação, gerando ligações Si-O-Si, o que leva à formação da rede de sílica, a matriz utilizada para incorporação da porção orgânica. Para que o processo de organofuncionalização ocorra, o CPTS é adicionado ao meio reacional, o qual também passa pelo processo de hidrólise e condensação. Desta forma, os grupos 3-cloropropil encontram-se pendentes na estrutura do xerogel para posteriormente sofrer funcionalização. Foram sintetizados 6 xerogéis distintos através de dois

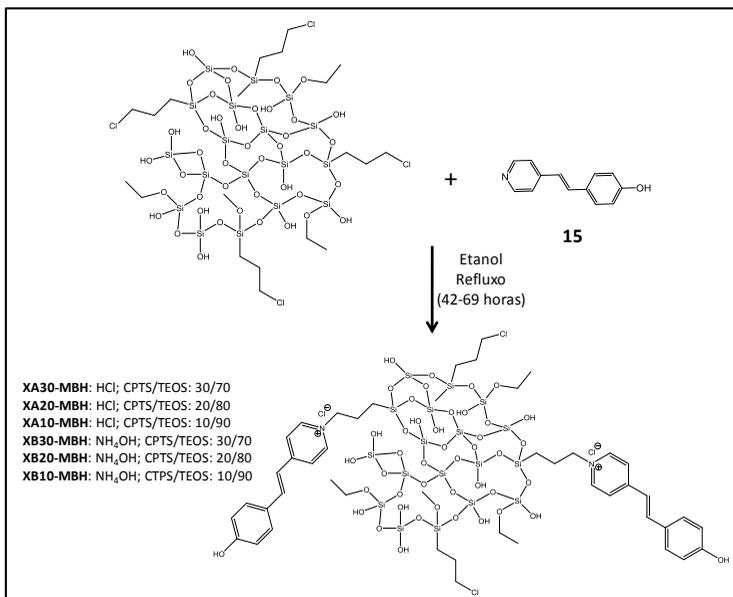
tipos de catalisador (HCl ou NH_4OH) e com três proporções distintas de CPTS/TEOS (30/70, 20/80 e 10/90). O processo de formação do xerogel é descrito na **Figura 54**.

Figura 54. Ilustração da síntese do xerogel.



Os xerogéis foram funcionalizados utilizando o composto **15** por reação de substituição nucleofílica (mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$). A reação ocorreu em refluxo com etanol durante 42-69 h e foi observado com o passar do tempo a mudança de coloração do pó que de branco passou a ser amarelo. A funcionalização dos xerogéis é apresentada na **Figura 55**.

Figura 55. Funcionalização do xerogel.

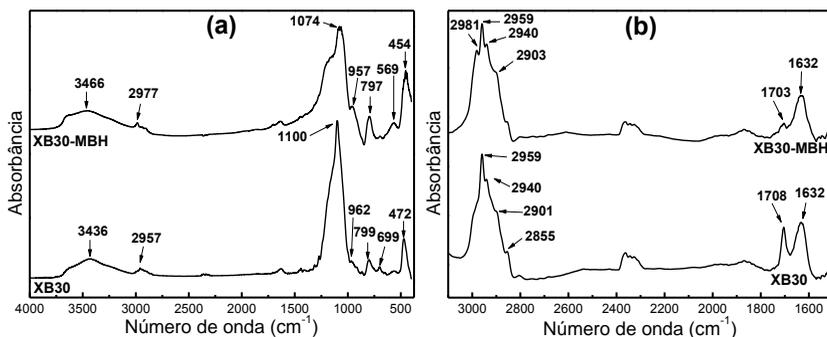


4.4.2 Caracterização dos xerogéis sintetizados e funcionalizados

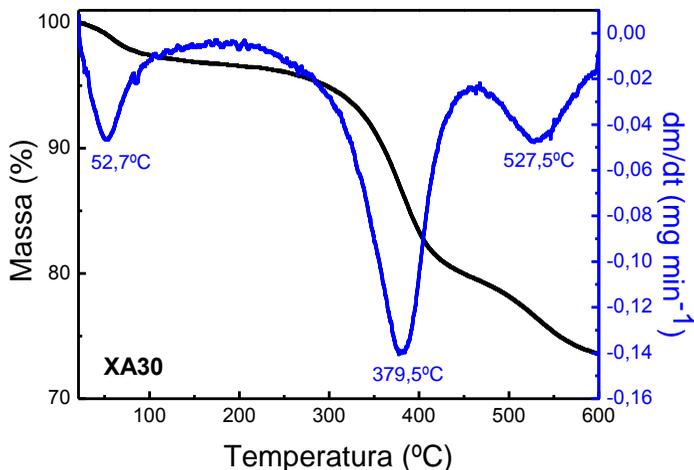
Os xerogéis sintetizados foram caracterizados por algumas técnicas para determinar as propriedades químicas e físicas de cada material. Os xerogéis decorados com a **MB** também foram caracterizados para avaliar as mudanças destas propriedades devido à funcionalização. A partir da técnica de espectrofotometria de IV foi possível obter informações gerais dos materiais. Na **Figura 56a** estão apresentados os espectros IV dos xerogéis **XB30** e **XB30-MBH**, sendo observadas a banda em 462 cm^{-1} referente à deformação Si-O-Si, a banda em 962 cm^{-1} devido ao estiramento Si-OH e em 799 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} as bandas referentes aos estiramentos da ligação Si-O. A banda observada na região de 2900 cm^{-1} é relativo ao estiramento -C-H e a banda larga em 3466 cm^{-1} se refere aos estiramentos O-H dos grupos silanóis e de moléculas de água. Todas estas bandas são características de xerogéis a base de sílica (Nassar *et al.*, 2002; Czarnobaj, 2008). Não foi possível observar no espectro de **XB30-MBH** bandas referentes ao estiramento C=C do composto **15** ancorado, porém percebe-se que

ocorre uma variação na banda em 1100 cm^{-1} , o que pode indicar que houve uma perturbação na estrutura do material causada pela inserção de **15** ao xerogel. Para tentar observar a presença deste composto aromático, foram obtidos outros espectros de IV com faixa de número de onda mais restrito. A **Figura 56b** mostra os espectros de IV dos mesmos xerogéis na faixa de $1500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, sendo observado que tanto para **XB30** e **XB30-MBH** aparecem bandas entre 1630 e 1710 cm^{-1} correspondentes às deformações da molécula de água. Lamentavelmente, no espectro de **XB30-MBH** não se nota o aparecimento de novas bandas que características das ligações C=C e C=N e isto pode ser devido à pouca quantidade do composto **15** ancorado. Os espectros apresentados na **Figura 56** são representativos dos demais xerogéis sintetizados e funcionalizados (**Figuras A80-A84**).

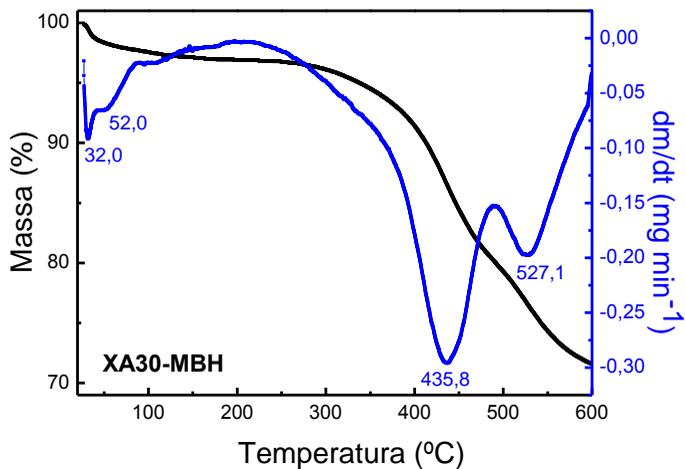
Figura 56. Espectros de IV de **XB30** e **XB30-MBH** nas faixas de número de onda: $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (a) e $3100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (b).



Análises termogravimétricas foram realizadas para avaliar estabilidade térmica dos xerogéis e o efeito da funcionalização na degradação dos materiais. As **Figuras 57** e **58** apresentam as curvas termogravimétricas (TG) (porcentagem de massa em função da temperatura) e suas correspondentes derivadas (DTG) (taxa de perda de massa em função da temperatura) dos materiais **XA30** e **XA30-MBH**, respectivamente. Para **XA30** (**Figura 57**) ocorreram três etapas de degradação, a primeira com temperatura máxima de degradação (T_{max}) ocorrendo $53,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser atribuída ao processo de remoção do solvente fisicamente adsorvido na superfície do xerogel. Mais duas degradações foram verificadas com máximos em $379,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $527,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo relativas à decomposição das partes orgânicas do material.

Figura 57. Curvas de TG e DTG para **XA30**.

Com a funcionalização do xerogel, formando **XA30-MBH**, ocorre o aumento na estabilidade térmica na primeira degradação do material para 435,8 °C, apresentando a terceira degradação com máximo em 527,1 °C, como apresentado na **Figura 58**.

Figura 58. Curvas de TG e DTG para **XA30-MBH**.

Em todos os demais xerogéis ocorre aumento na estabilidade térmica quando funcionalizados. Os valores de temperatura máxima de degradação destes materiais estão apresentados na **Tabela 10** e suas respectivas curvas termogravimétricas se encontram nas **Figuras A85-A94**.

Tabela 10. Temperaturas de degradação dos xerogéis sintetizados e funcionalizados.

	T_{\max}^1 (°C)*	T_{\max}^2 (°C)*	T_{\max}^3 (°C)*	T_{\max}^4 (°C)*	T_{\max}^5 (°C)*
XA20	56,5	115,2	281,1	364,1	523,3
XA20-MBH	61,2	111,9		434,4	524,2
XA10	67,0	145,7		385,6	533,8
XA10-MBH	63,7	124,8	197,4	443,0	509,0
XB30	43,0		293,1	427,8	510,4
XB30-MBH	66,4			443,0	521,8
XB20	56,5	127,6	315,9	462,2	542,9
XB20-MBH	56,5	121,9	353,8	469,3	540,0
XB10	61,8	132,9	331,2	448,7	541,0
XB10-MBH	64,5	123,4	355,1	477,4	546,3

*Valores de temperatura máxima de degradação obtidos da DTG.

Experimentos para analisar a superfície dos materiais foram efetuados, como a avaliação da molhabilidade através do ângulo de contato (0 a 180°) da gota de água depositada na superfície do material. Ângulos de contato pequenos (< 90°) correspondem à elevada molhabilidade, materiais mais hidrofílicos, enquanto que ângulos de contato grandes (> 90°) indicam baixa molhabilidade, materiais mais hidrofóbicos (Yuan e Lee, 2013). Para realizar este experimento foi necessário depositar uma camada homogênea do pó de xerogel em uma lâmina de microscópio com auxílio de fita adesiva dupla face, realizando-se as medidas em triplicata. Os valores médios dos ângulos de contato ($\bar{\theta}$) observados para os materiais e os valores de desvio padrão (SD) estão apresentados na **Tabela 11**. Os xerogéis **XA30**, **XB30** e **XB20** são materiais hidrofóbicos, com baixa molhabilidade, enquanto que **XA20**, **XA10** e **XB10** são materiais hidrofílicos, com alta molhabilidade. Após a funcionalização percebe-se que houve um aumento no ângulo de contato (com exceção de **XB20-MBH** que apresentou valor de $\bar{\theta}$ semelhante ou **XB20**), ou seja, os materiais ficaram mais hidrofóbicos após a funcionalização indicando mais uma vez a ligação do composto **15** nos xerogéis.

Tabela 11. Valores médios dos ângulos de contato ($\bar{\theta}$) e desvio padrão (SD) dos xerogéis sintetizados e funcionalizados.

XEROGEL	$\bar{\theta}$ (°)	SD	XEROGEL	$\bar{\theta}$ (°)	SD
XA30	128,4	4,61	XB30	138,8	3,47
XA30-MBH	144,0	4,36	XB30-MBH	143,2	0,07
XA20	0	-	XB20	144,1	0,01
XA20-MBH	113,4	5,69	XB20-MBH	144,3	1,56
XA10	0	-	XB10	0	-
XA10-MBH	118,6	3,08	XB10-MBH	145,1	4,50

Através das micrografias de MEV foi possível analisar a morfologia de cada material. Consta-se que **XA20 (Figura 59A)** apresenta superfície homogênea e lisa e isso se deve ao tipo de catalisador utilizado na síntese do material. Neste caso, o ácido atacará preferencialmente o oxigênio mais básico, ou seja, o oxigênio do alcóxido mais abundante nas extremidades do oligômero. Assim, a gelificação resultará em cadeias que se unem para formar géis poliméricos que após secagem tornam-se materiais compactos e lisos (Nassar *et al.*, 2002; Benvenuti *et al.*, 2009). O material funcionalizado, **XA20-MBH**, não apresentou modificação na sua morfologia como pode ser observado nas micrografias deste material (**Figura 59B**).

Os xerogéis catalisados por base apresentam partículas esféricas em sua estrutura, pois na síntese ocorre o ataque nucleofílico da base ao silício mais ácido, que é o mais reticulado (Si-O-Si) e desta forma o gel tende a crescer mais esfericamente (Nassar *et al.*, 2002; Benvenuti *et al.*, 2009). Isso pode ser observado nas micrografias de **XB20 (Figura 60A)** e **XB20-MBH (Figura 60B)**, que mostram que os materiais apresentam pequenas esferas em suas superfícies. O xerogel funcionalizado também não apresentou mudança na sua morfologia. As micrografias dos demais materiais são apresentadas nas **Figuras A95-A98**.

Figura 59. Micrografias de MEV de **XA20 (A)** e **XA20-MBH (B)**.

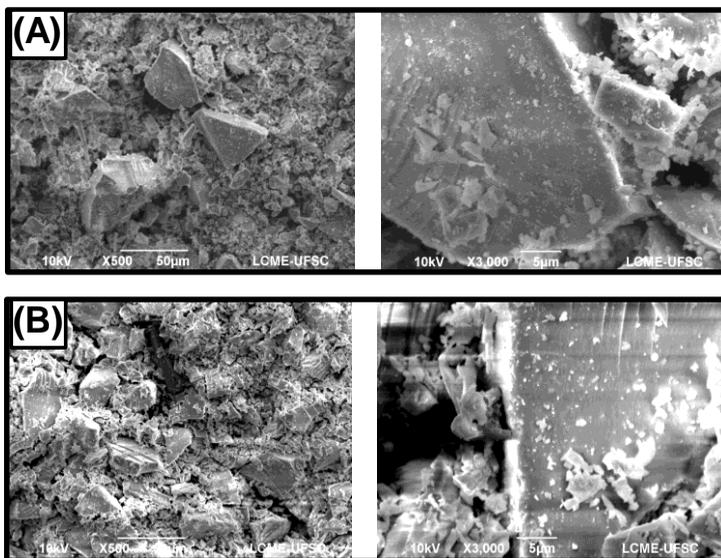
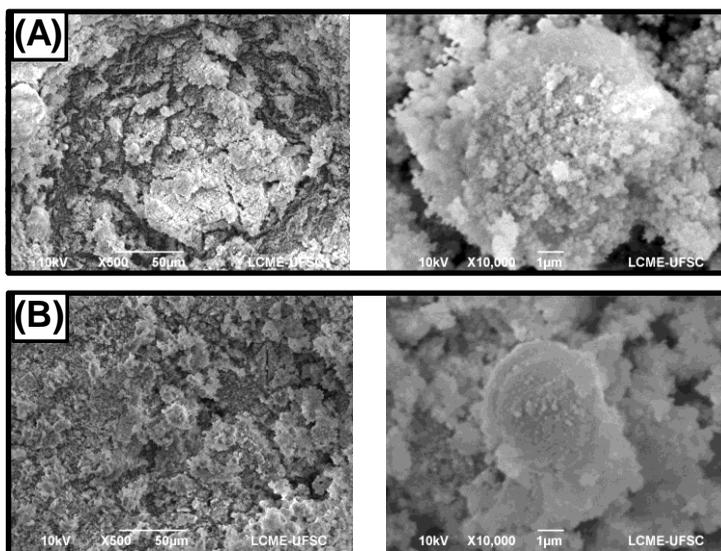


Figura 60. Micrografias de MEV de **XB20 (A)** e **XB20-MBH (B)**.



A influência do tipo de catalisador sobre a síntese do xerogel também pode ser observada nos valores de área superficial e volume de poro dos materiais obtidos através da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (**Tabela 12**). Os materiais catalisados por base apresentam maiores áreas superficiais e maiores volumes de poro que os materiais catalisados por ácido. Por exemplo, **XB30** apresenta área superficial 45 vezes maior e volume de poro 28 vezes maior que **XA30**. Outro parâmetro importante é a quantidade de precursor orgânico e inorgânico utilizados na síntese do xerogel, pois quanto menor quantidade da porção orgânica presente no material maior é a sua área superficial e volume de poro (Arenas *et al.*, 2003; Czarnobaj, 2008; Czarnobaj, 2015). Observa-se assim que **XA30**, que possui maior quantidade de grupos cloropropil em sua estrutura, apresenta quase metade da área superficial de **XA20**. Já **XA20**, que possui quantidade de grupos cloropropil intermediários, apresenta área superficial 10 vezes menor que **XA10**, que por sua vez apresenta menor quantidade da porção orgânica em sua composição. A análise também foi realizada para os xerogéis funcionalizados **XA30-MBH** e **XB30-MBH**, para os quais não foram constatadas mudanças significativas nos valores de área superficial, volume e diâmetro de poro em comparação com os respectivos xerogéis de partida.

Tabela 12. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p) dos xerogéis.

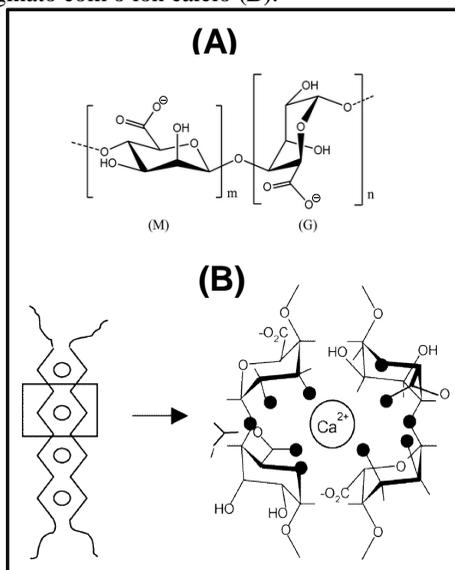
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
XA30	4,74	$8,95 \times 10^{-3}$	7,56
XA20	9,12	$7,99 \times 10^{-3}$	3,50
XA10	99,46	$5,30 \times 10^{-2}$	2,13
XB30	213,40	$2,51 \times 10^{-1}$	4,70
XB20	354,10	$4,85 \times 10^{-1}$	5,48
XB10	623,10	$7,93 \times 10^{-1}$	5,09
XA30-MBH	2,42	$1,37 \times 10^{-3}$	2,27
XB30-MBH	213,70	$2,86 \times 10^{-3}$	5,36

Todos os xerogéis sintetizados são considerados mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC que define matérias mesoporosas com diâmetro de poro entre 2-50 nm (Ariga *et al.*, 2007).

4.4.3 Elaboração dos filmes de alginato de cálcio com o xerogel funcionalizado e plastificado com glicerina

O alginato de sódio é um biopolímero composto por ligações 1,4 de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G) em variadas quantidades e arranjos sequenciais em sua estrutura (**Figura 61A**) (Tokarev *et al.*, 2012). É um copolímero solúvel em água, o qual é reticulado na presença de íons multivalentes como o cálcio. Estes íons fazem as junções das cadeias do polímero formando uma rede tridimensional, semelhante a um ovo em uma embalagem de ovos, e assim tornando o alginato insolúvel em água (**Figura 61B**) (Braccini e Pérez, 2001; Dalmoro *et al.*, 2012). Baseando-se nisso, os xerogéis funcionalizados foram dispersos em solução de alginato de sódio (3%) e glicerina (3,3%) e os filmes foram obtidos pela técnica de *casting*. A utilização de glicerina como plastificante dos filmes tornou-se imprescindível, pois na sua ausência os filmes ficaram rígidos e quebradiços após a secagem, impossibilitando posteriormente o seu uso como dispositivo óptico.

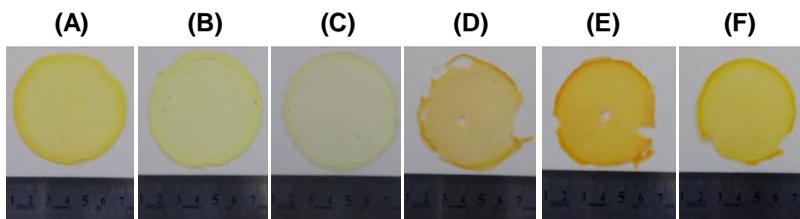
Figura 61. Estrutura química das unidades de manuronato (M) e guluronato (G) do alginato (A) e ilustração esquemática do modelo “caixa de ovos” com a zona de junção do alginato com o íon cálcio (B).



Fontes: (Braccini e Pérez, 2001; Tokarev *et al.*, 2012).

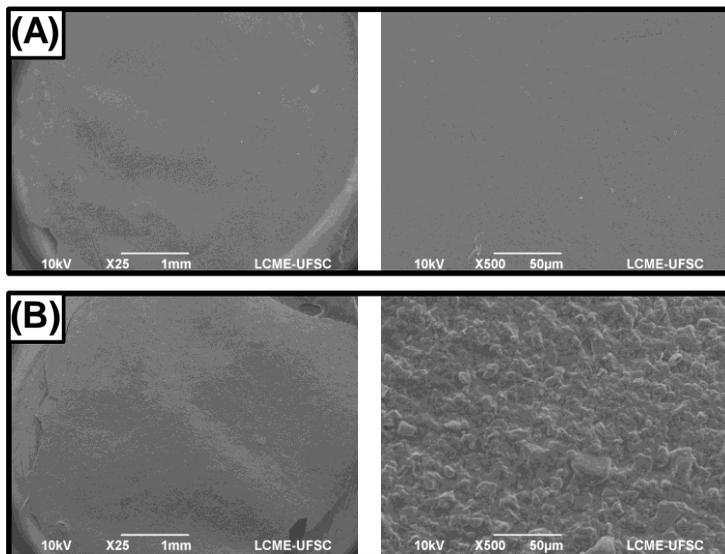
Após a secagem dos filmes foi necessária a sua reticulação com solução aquosa de CaCl_2 para produzir filmes insolúveis em água (Turbiani *et al.*, 2011). As imagens dos filmes preparados são exibidas na **Figura 62**, tendo sido verificado que eles possuem diâmetro de 5,2-5,7 cm após reticulação e secagem. Os filmes de alginato com os xerogéis **XB30-MBH** (**Figura 62D**) e **XB20-MBH** (**Figura 62E**) não ficaram homogêneos, apresentaram pequena mudança de coloração e tornaram-se mais alaranjados, podendo indicar desprotonação da porção fenólica presente no composto **15** ancorado. Portanto, esses dois filmes foram descartados nos experimentos de detecção.

Figura 62. Imagens dos filmes de alginato de cálcio com os xerogéis **XA30-MBH** (A), **XA20-MBH** (B), **XA10-MBH** (C), **XB30-MBH** (D), **XB20-MBH** (E) e **XB10-MBH** (F).



Micrografias de MEV foram obtidas para o filme de alginato de cálcio na ausência e na presença do xerogel funcionalizado. Nota-se que o filme ausente de xerogel (**Figura 63A**) é liso e homogêneo. A micrografia do filme com **XB10-MBH** (**Figura 63B**) mostra um sistema também homogêneo, no qual a forma do pó do xerogel inserido no alginato fica claramente evidenciada. As micrografias dos demais filmes com xerogel encontram-se em anexo (**Figuras A99-A101**).

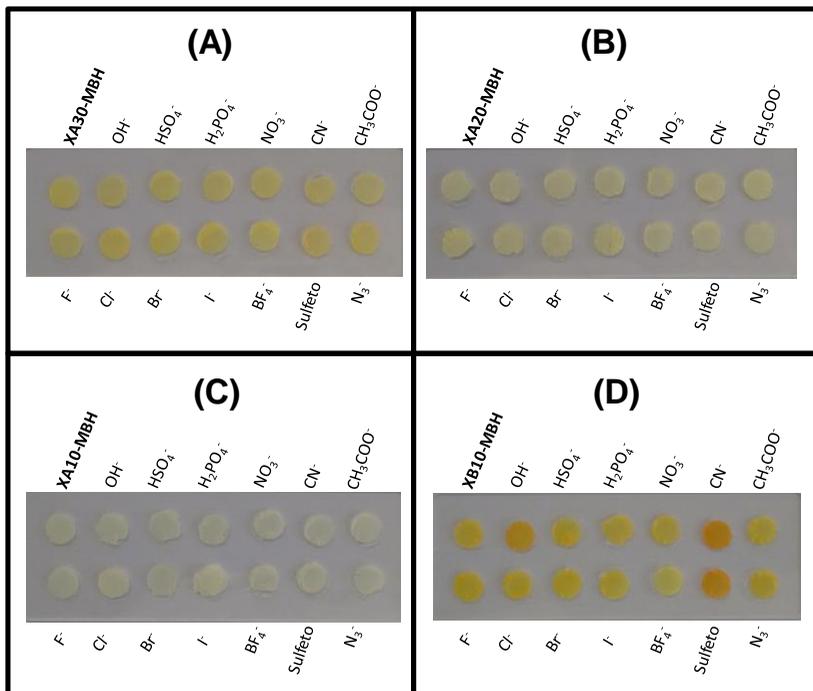
Figura 63. Micrografias de MEV do filme de alginato de cálcio na ausência de xerogel (A) e na presença de **XB10-MBH** (B).



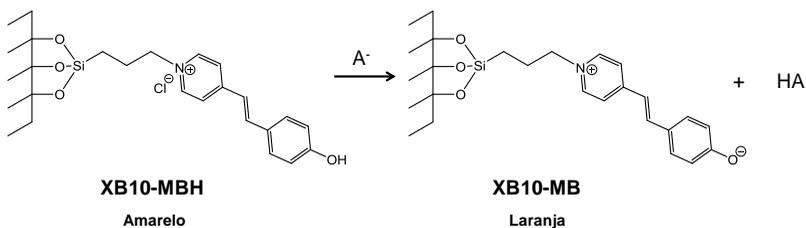
4.4.4 Ensaios dos filmes de alginato de cálcio e xerogéis funcionalizados como quimiossensores do tipo ácido-base na detecção de analitos aniônicos

A **Figura 64** mostra os filmes de alginato de cálcio com xerogéis antes e após imersão em solução aquosa de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8) de diversos ânions. O filme com **XB10-MBH** (**Figura 64D**) é amarelo e após imersão em solução de HO^- ele fica laranja, devido à desprotonação do fenol, com geração da espécie **XB10-MB** (**Esquema 9**). Dentre os diversos ânions estudados, somente o CN^- e sulfeto são suficientemente básicos para desprotonar o corante, originando a espécie **XB10-MB**. Os filmes de alginato de cálcio com **XA30-MBH** (**Figura 64A**), **XA20-MBH** (**Figura 64B**) e **XA10-MBH** (**Figura 64C**) não apresentaram resposta, ou seja, mudança de coloração perante as soluções dos ânions estudados.

Figura 64. Filmes de alginato de cálcio com **XA30-MBH** (A), **XA20-MBH** (B), **XA10-MBH** (C) e **XB10-MBH** (D) após imersão em solução de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8) na ausência e presença de ânions. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

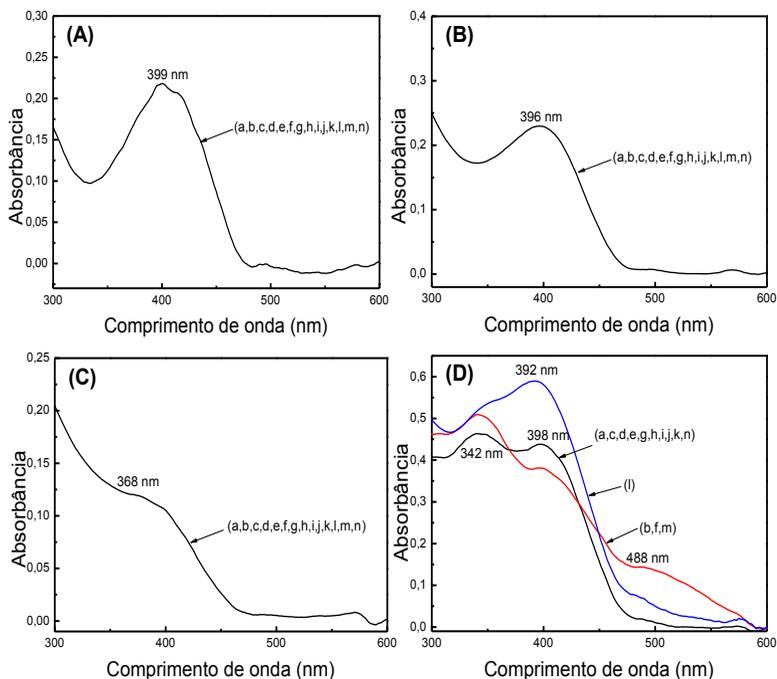


Esquema 9. Desprotonação de **XB10-MBH**.



Os espectros de UV-vis dos filmes na ausência e na presença dos ânions analisados são apresentados na **Figura 65**. Os filmes com **XA30-MBH (Figura 65A)** e **XA20-MBH (Figura 65B)** apresentam λ_{\max} em 399 nm e 396 nm, respectivamente. Já o filme com **XA10-MBH (Figura 65C)** apresenta λ_{\max} em 368 nm indicando que a **MB** encontra-se em uma região neste xerogel com micropolaridade distinta dos demais xerogéis de catálise ácida funcionalizados. Nestes três filmes não houve mudança espectral quando imersos nas soluções com ânions. O filme com **XB10-MBH (Figura 65D)** apresenta duas bandas com λ_{\max} em 342 e 398 nm com absorvância semelhante, podendo a **MB** estar em regiões do xerogel com micropolaridade distintas. A adição de hidróxido para a desprotonação e formação de **XB10-MB** causa a diminuição da banda com máximo em 398 nm e o aparecimento de uma nova banda com máximo em 488 nm. A mesma banda é obtida quando o filme é imerso em solução contendo CN^- e sulfeto. Curiosamente, com a imersão do filme em solução contendo BF_4^- ocorre um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção que passa a ter máximo em 392 nm e apresentando absorvância maior que a banda de máximo em 342 nm. Este deslocamento pode ser devido à interação do quimiossensor e BF_4^- por meio de LH (Moragues *et al.*, 2011).

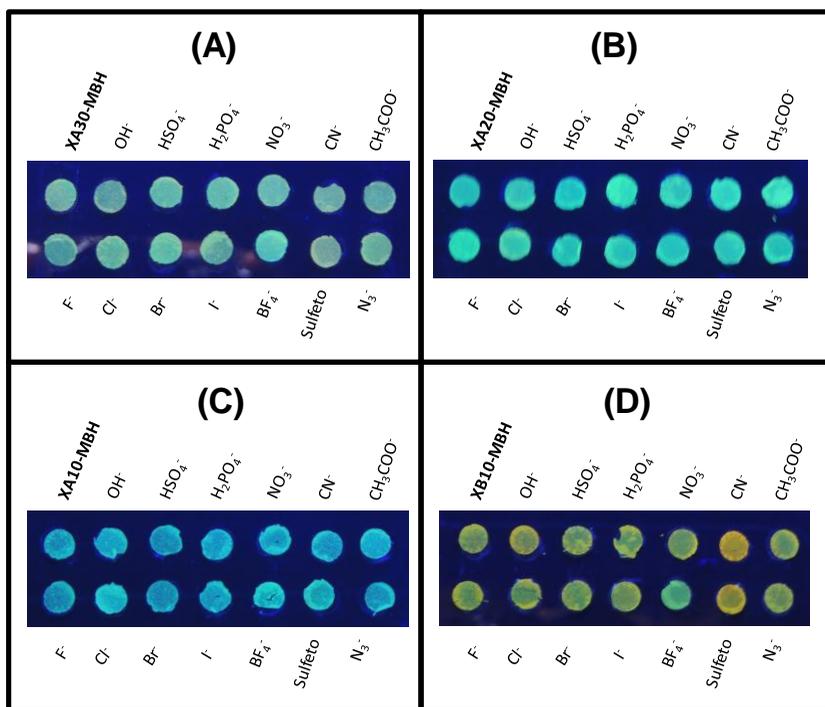
Figura 65. Espectros de UV-vis dos filmes com **XA30-MBH (A)**, **XA20-MBH (B)**, **XA10-MBH (C)** e **XB10-MBH (D)** na ausência de ânion (a) e na presença de: OH⁻ (b), HSO₄⁻ (c), H₂PO₄⁻ (d), NO₃⁻ (e), CN⁻ (f), CH₃COO⁻ (g), F⁻ (h), Cl⁻ (i), Br⁻ (j), I⁻ (k), BF₄⁻ (l), sulfeto (m) e N₃⁻ (n) em solução aquosa de CTABr (3,4x10⁻⁴ mol L⁻¹, pH = 5,8). A concentração de cada ânion foi de 6,0x10⁻⁴ mol L⁻¹.



Tendo em vista que a **MB** é fluorescente tanto em solução (Cavalli *et al.*, 2006) e em sistema polimérico (Nandi *et al.*, 2014; Nandi *et al.*, 2017), como ancorado na **RM** conforme descrito no subcapítulo anterior, os filmes com xerogel foram expostos à luz UV na presença e na ausência de ânions (Figura 66). Os filmes com **XA30-MBH**, e **XA20-MBH** (Figura 66A e 66B), apresentam fluorescência de cor ciano e o filme com **XA10-MBH** (Figura 66C), cor azul. Ao colocar mergulhar estes filmes nas soluções contendo os ânions, não foi observada mudança na coloração, indicando que não houve interação do quimiossensor com o analito. O filme com **XB10-MBH** (Figura 66D)

possui fluorescência de cor amarela e esta sofre alteração devido à desprotonação do corante quando mergulhado em solução de CN^- e sulfeto, gerando **XB10-MB**, de cor laranja. Já quando **XB10-MBH** é imerso em solução de BF_4^- a fluorescência passa a ser de cor ciano indicando uma interação do grupo corante ancorado no filme com o analito que é distinta da desprotonação.

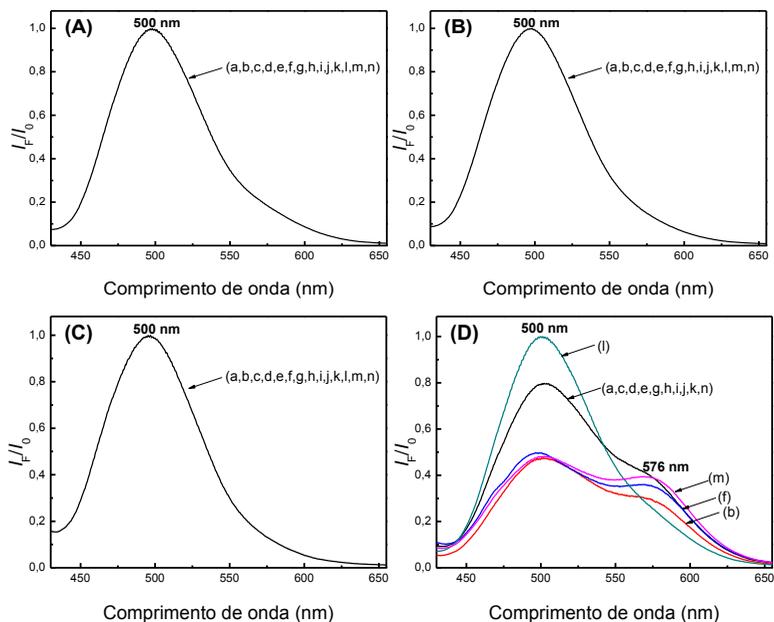
Figura 66. Filmes de alginato com **XA30-MBH** (A), **XA20-MBH** (B), **XA10-MBH** (C) e **XB10-MBH** (D), expostos à lâmpada UV (365 nm), após imersão em solução de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,8) na ausência e presença de ânions. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



A **Figura 67** apresenta os espectros de fluorescência dos filmes ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$) na presença e na ausência dos ânions analisados. Os filmes com **XA30-MBH**, **XA20-MBH** e **XA10-MBH** (**Figura 67A-C**)

apresentam uma banda de emissão com máximo em 500 nm. Quando estes filmes são expostos aos ânions estudados não se observam mudanças no espectro, pois não ocorre interação do quimiossensor com o analito. O filme com **XB10-MBH** (**Figura 67D**) apresenta banda de emissão com máximo também em 500 nm e um ombro em comprimentos de onda maiores. Quando desprotonado com hidróxido, gerando **XB10-MB**, ocorre a diminuição da intensidade de emissão de fluorescência da banda com máximo em 500 nm e surge outra banda de emissão com máximo em 576 nm. Este fato também ocorre quando o filme é imerso nas soluções de CN^- e sulfeto. Já na presença de BF_4^- a banda de emissão tem maior intensidade de fluorescência e não apresenta ombro indicando mais uma vez a possível interação por LH entre o quimiossensor e o ânion tetrafluoroborato.

Figura 67. Espectros de fluorescência dos filmes com **XA30-MBH** (A), **XA20-MBH** (B), **XA10-MBH** (C) e **XB10-MBH** (D) na ausência de ânion (a) e na presença de: OH^- (b), HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j), I^- (k), BF_4^- (l), sulfeto (m) e N_3^- (n) em solução aquosa de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,8$). A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$.



Em consequência dos dados experimentais mostrados acima, os filmes com **XA30-MBH**, **XA20-MBH** e **XA10-MBH** não foram utilizados nos experimentos seguintes.

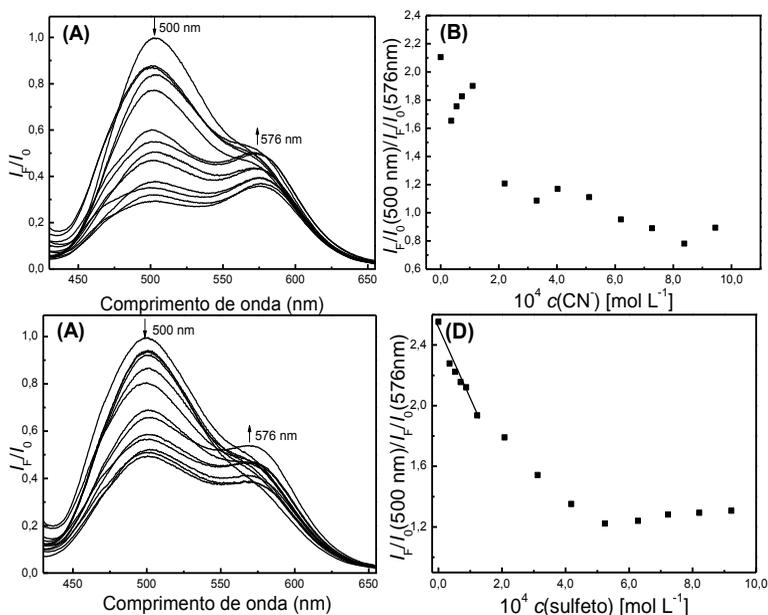
4.4.5 Titulações do filme contendo **XB10-MBH** com **CN⁻** e sulfeto

As **Figuras 68A** e **68C** mostram os espectros de emissão de fluorescência de cada filme de **XB10-MBH** depois de 5 min intumescido em água e 22 min em solução aquosa de CTABr contendo concentrações crescentes de **CN⁻** e sulfeto, respectivamente. Observa-se que, em ambas as titulações, o aumento na concentração do ânion ocasiona a diminuição da intensidade de emissão de fluorescência da banda correspondente a **XB10-MBH** ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) e simultaneamente causa o aumento da intensidade de emissão de fluorescência da banda com $\lambda_{\text{max}} = 576 \text{ nm}$, condizente com a espécie **XB10-MB**, até que a razão entre essas duas bandas permaneça constante.

Na **Figura 68B** é apresentada a curva de titulação construída a partir dos valores relativos à razão entre a intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm e 576 nm em função de $c(\text{CN}^-)$. Percebe-se que a curva não apresenta um perfil definido, ou seja, em pequenas concentrações do ânion tem-se inicialmente a diminuição da razão entre as intensidades, seguido do aumento da razão até $c(\text{CN}^-) = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Após este ponto ocorre a diminuição brusca desta razão até atingir a constância. Desta maneira não foi possível calcular os limites de detecção e quantificação.

Na **Figura 68D** encontra-se a curva de titulação para o ânion sulfeto e a partir desta foram determinados os limites de detecção e quantificação de $4,5 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Uma questão bastante interessante é que, em ambas as titulações, não ocorre a supressão total da emissão de fluorescência da banda com máximo em 500 nm. Mesmo nas concentrações mais elevadas utilizadas, as bandas referentes às espécies **XB10-MBH** e **XB10-MB** permanecem com intensidade de emissão de fluorescência semelhantes. Este resultado reforça a ideia de que a **MB** se encontra em regiões distintas do xerogel onde o ânion não tem total acesso e, desta forma, não ocorre a completa formação de **XB10-MB**.

Figura 68. Espectros de emissão do filme de **XB10-MBH** após imersão em soluções aquosa de CTABr contendo concentrações crescentes de CN^- (A) e sulfeto (C). Curva da variação da razão de intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm e 576 nm em função de $c(\text{CN}^-)$ (B) e $c(\text{sulfeto})$ (D). O segmento linear foi utilizado para calcular LD e LQ. $c(\text{CTABr}) = 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$.



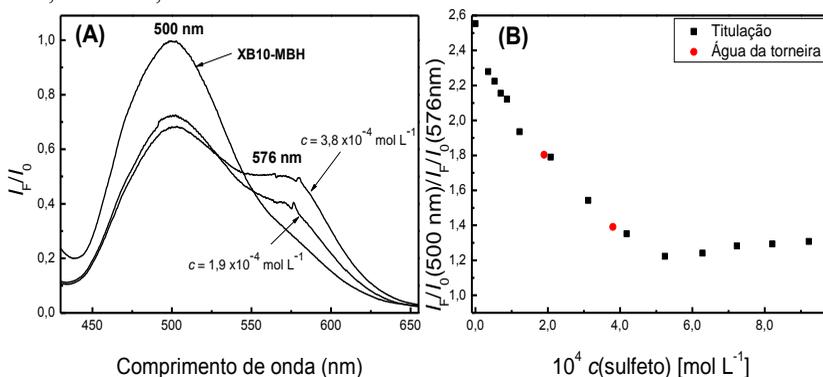
4.4.6 Aplicação do filme com XB10-MBH

O quimiossensor desenvolvido foi utilizado para detectar sulfeto em água de torneira, uma amostra mais complexa com diversos sais dissolvidos, os quais podem interferir na detecção do ânion alvo. Para os testes foi preparada uma solução de CTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em água de torneira e seu pH ajustado para 5,8. O filme com **XB10-MBH** imerso na solução de CTABr, que apresenta banda de emissão de fluorescência com máximo em 500 nm, ao ser imerso na solução com sulfeto presente ocorre a diminuição desta banda, com o aparecimento simultâneo de outra banda de emissão com máximo em 576 nm, indicando a presença

de **XB10-MB**. Estes espectros são apresentados na **Figura 69A** e as concentrações de sulfeto utilizadas foram de $1,9 \times 10^{-4}$ e $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

As razões entre as intensidades de fluorescência em 500 nm e 576 nm para as soluções de sulfeto estudadas foram colocadas em gráfico juntamente com a curva de titulação (**Figura 69B**) e observou-se que os resultados obtidos em água de torneira estão inseridos no perfil da curva de titulação, preparando no item anterior, mostrando assim a potencialidade deste quimiossensor na detecção de sulfeto.

Figura 69. Espectros de emissão de fluorescência de **XB10-MBH** na ausência e na presença de soluções de sulfeto preparadas em água de torneira (**A**). Variação da razão de intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm e 576 nm em função de $c(\text{sulfeto})$ (**B**) onde (•) é a curva de titulação e (•) resultados obtidos das soluções de sulfeto preparadas com água de torneira. $c(\text{sulfeto}) = 1,9 \times 10^{-4}$ e $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



4.4.7 Conclusões

Materiais híbridos foram sintetizados através do método sol-gel, utilizando-se catalisadores distintos (HCl e NH_4OH) e variando-se as composições orgânica/inorgânica dos materiais. Estes xerogéis foram então funcionalizados com o composto **15** através de substituição nucleofílica com mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$.

Os materiais inicialmente apresentavam coloração branca e após funcionalização passaram a ser amarelos e apresentaram fluorescência. Os xerogéis foram caracterizados por IV, TGA, ângulo de contato, MEV e análises de área superficial e volume de poro. Não foi possível mostrar de forma direta a ligação do composto **15** aos xerogéis, podendo se dever à pouca quantidade ancorada deste precursor da **MB**. No entanto,

foram constatadas mudanças nas propriedades químicas e físicas dos materiais após a funcionalização.

Prepararam-se filmes de alginato de cálcio com os xerogéis funcionalizados utilizando como plastificante a glicerina. Dentre os seis filmes preparados, dois destes não ficaram homogêneos (filmes com **XB30-MBH** e **XB20-MBH**) e mudaram de coloração indicando parcial desprotonação do corante. Os demais apresentaram superfície homogênea e sem mudança de coloração. Estes últimos foram avaliados como quimiossensores do tipo ácido-base na detecção de ânions em solução aquosa de CTABr. Somente o filme com **XB10-MBH** apresentou mudança de coloração e na fluorescência quando imerso em solução de CN^- e sulfeto, indicando a desprotonação do corante (**XB10-MB**). Quando imerso em solução contendo BF_4^- , o filme com **XB10-MBH** também apresentou mudança na fluorescência, porém distinta da mudança causada por desprotonação, podendo ser apenas uma interação por LH entre o quimiossensor e o ânion.

Curvas de titulação do filme contendo **XB10-MBH** com CN^- e sulfeto foram efetuadas e os valores de LD e LQ foram determinados para sulfeto ($4,5 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, respectivamente). Não foi possível determinar tais limites para CN^- uma vez que sua curva de titulação não apresentou algum segmento linear necessário para os cálculos dos mesmos.

O filme de **XB10-MBH** foi aplicado para detectar sulfeto em solução preparada com água da torneira através da espectroscopia de fluorescência, sendo que a resposta conseguida encontra-se dentro da curva de titulação realizada.

4.5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS MICRO-MESOPOROSOS DESORIENTADOS E FUNCIONALIZADOS COM A MEROCIANINA DE BROOKER PARA APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS ÓPTICOS NA DETECÇÃO DE ANALITOS ANIÔNICOS

Durante o desenvolvimento do projeto descrito no item anterior, alguns questionamentos em relação à sensibilidade dos materiais desenvolvidos na detecção dos ânions foram levantados. Desta forma, pensou-se em desenvolver materiais mais porosos na tentativa de conseguir dispositivos ópticos mais sensíveis. Inicialmente, foi cogitado o uso de sílica mesoporosa funcionalizada, imobilizando o grupo orgânico na superfície da sílica através da técnica de enxerto. Porém esta ideia foi prontamente descartada uma vez que o organossilano reagiria preferencialmente na entrada dos poros no início da reação, obstruindo-os e encerrando o processo de funcionalização. Assim, poderia gerar um material não homogêneo e com porosidade reduzida.

Alternativamente, sílicas híbridas ordenadas por co-condensação poderiam ser sintetizadas, porém esta técnica envolve o tratamento hidrotérmico utilizando uma autoclave (Hoffmann e Fröba, 2010). Uma vez que o propósito sempre foi de desenvolver materiais cuja síntese e purificação fosse descomplicada, pensou-se então em adicionar um surfactante no processo de síntese de xerogéis otimizado anteriormente.

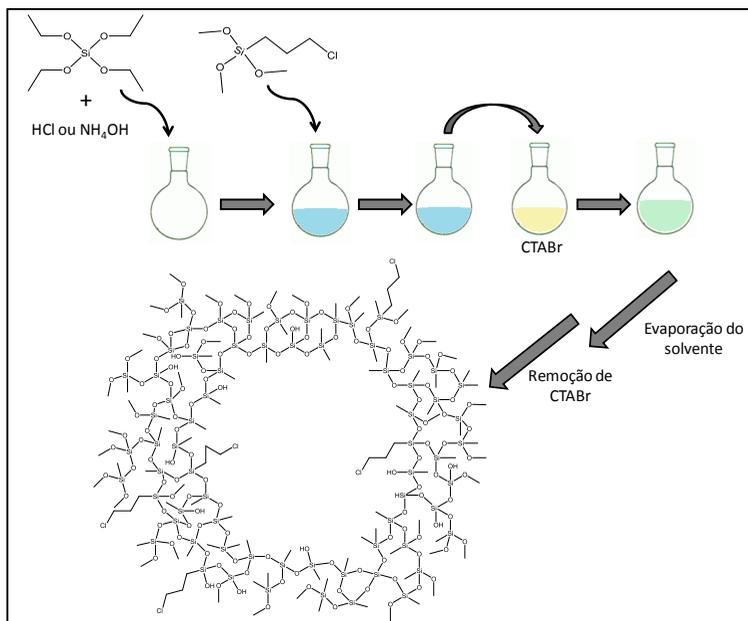
O único requisito estabelecido para a escolha do surfactante é que este não poderia apresentar em sua estrutura átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio disponíveis, pois poderia ocorrer reação com os átomos de cloro presentes no material híbrido e assim o tensoativo não seria removido e a funcionalização não aconteceria. Por isso, o CTABr foi escolhido para sintetizar os materiais. Os processos de funcionalização dos novos materiais e de obtenção dos filmes para serem utilizados na detecção dos ânions são similares aos descritos no subcapítulo anterior.

4.5.1 Síntese e funcionalização dos xerogéis micro-mesoporosos desorientados

Na síntese dos seis novos xerogéis as condições são semelhantes às descritas anteriormente, ou seja, TEOS é fonte de silício e CTPS a porção orgânica, os quais passam por processo de hidrólise e condensação. Porém, antes de interromper a agitação para iniciar a etapa

de formação da rede de sílica, a mistura reacional é gotejada lentamente em uma solução alcoólica de CTABr, com concentração maior que a concentração micelar crítica (cmc), deixando-se homogeneizar por 15 min e seguindo-se o procedimento de tempo de reação e evaporação do solvente idêntico aos materiais sintetizados anteriormente. Para a remoção do surfactante, a maioria das sínteses de materiais mesoporosos encontradas na literatura utiliza o processo de calcinação (Da Costa, 2012). Porém, no presente trabalho, foi necessário refluxar o material com etanol e HCl para a remoção do direcionador de poros pois o organossilano poderia passar por algum processo de degradação (Hua *et al.*, 2001; Ji *et al.*, 2008). O processo da formação dos novos xerogéis é apresentado na **Figura 70**.

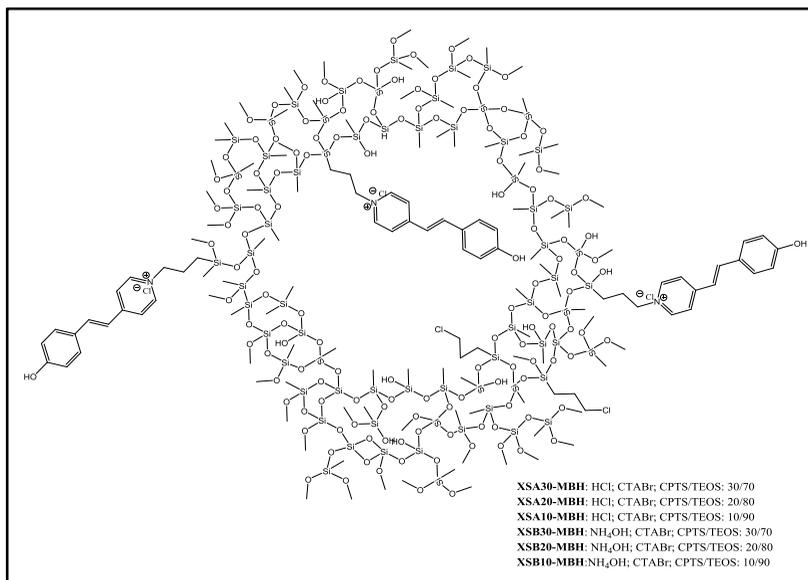
Figura 70. Ilustração da síntese do xerogel poroso desordenado.



A funcionalização do xerogel poroso com o precursor da **MB (15)**, **Figura 71**, ocorreu da mesma forma que a reação de substituição nucleofílica realizada para os materiais híbridos apresentados anteriormente, sendo que a substituição pode ocorrer não somente na superfície, mas também dentro dos poros formados. Todos os materiais

inicialmente apresentavam coloração branca e após funcionalização passaram a ter coloração amarela.

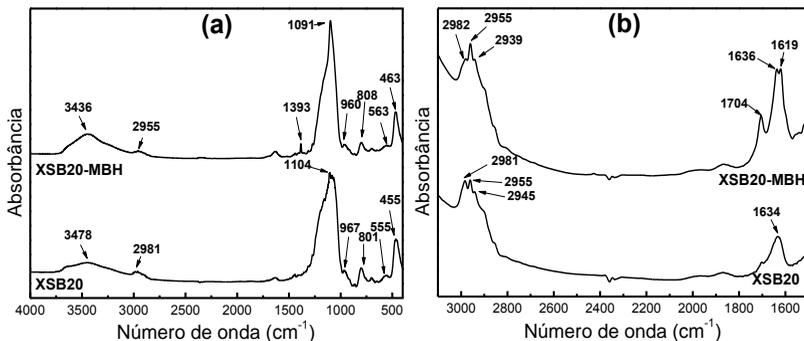
Figura 71. Ilustração da estrutura do xerogel poroso desordenado.



4.5.2 Caracterização dos xerogéis porosos desordenados sintetizados e funcionalizados

Ao comparar os espectros de IV dos xerogéis **XSB20** e **XSB20-MBH** (**Figura 72**), observam-se as bandas características dos xerogéis já apresentados (**Figura 56**), entretanto nota-se o aparecimento de duas bandas em 1393 cm^{-1} (**Figura 72a**) e 1619 cm^{-1} (**Figura 72b**) referentes ao estiramento das ligações C=C e/ou C=N presentes no composto **15** (Wang *et al.*, 2004). Os espectros de IV dos demais materiais sintetizados e funcionalizados são encontrados nas **Figuras A102-A106**.

Figura 72. Espectros de IV de **XSB20** e **XSB20-MBH** nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).



No intuito de avaliar a estabilidade térmica dos xerogéis mesoporosos desordenados foram realizadas as análises termogravimétricas. As curvas de porcentagem de perda de massa em função da temperatura e as respectivas derivadas de **XSA30** e **XSA30-MBH** encontram-se apresentadas nas **Figuras 73** e **74**, respectivamente. Observa-se que para o xerogel **XSA30** ocorrem cinco etapas de degradação: as duas primeiras com temperatura máxima de degradação em 58,3 e 113,3 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, são atribuídas à perda de solvente adsorvido no material. A terceira degradação em 294,8 $^{\circ}\text{C}$ se refere à degradação do CTABr ainda presente no material, sendo que isso já era esperado uma vez que a remoção do surfactante pelo solvente não é totalmente eficiente (Da Costa, 2012). As últimas degradações com máximos em 429,7 e 541,9 $^{\circ}\text{C}$ devem-se a degradações do organossilano presente no material.

Ao analisar as curvas de degradação térmica do material funcionalizado **XSA30-MBH** (**Figura 74**) observa-se também a degradação relativa à perda de solvente adsorvido ($T_{\text{max}} = 84,1$ $^{\circ}\text{C}$) e o aumento da estabilidade térmica da porção orgânica do xerogel, que passa a ter degradações com máximos em 343,3, 457,7 e 551,8 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 73. Curvas de TG e DTG para XSA30.

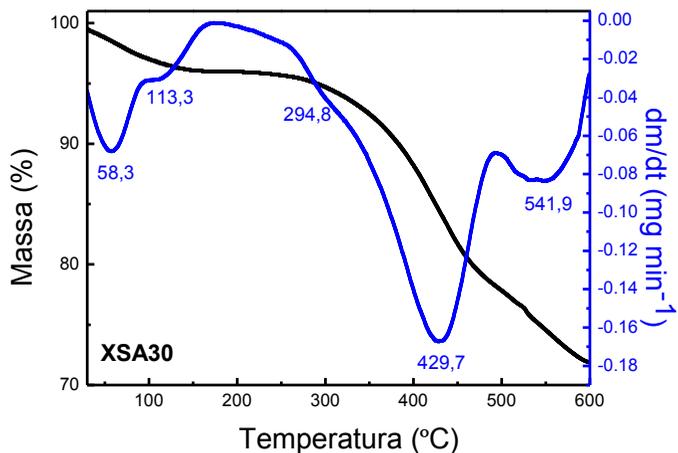
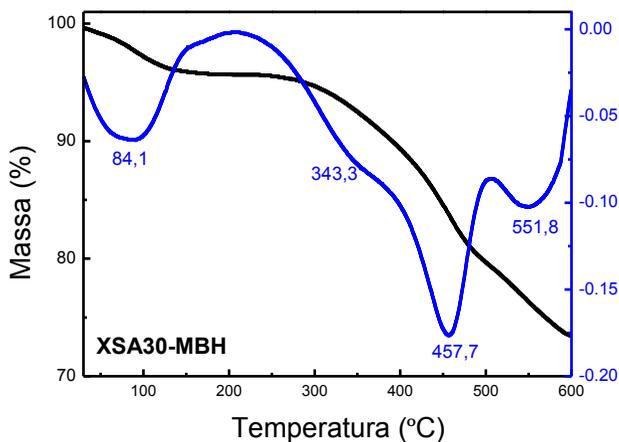


Figura 74. Curvas de TG e DTG para XSA30-MBH.



Os valores de temperatura máxima de degradação dos demais xerogéis sintetizados e funcionalizados, de CTABr e do composto **15** estão apresentados na **Tabela 13** e as respectivas curvas termogravimétricas estão em anexo (**Figura A107-A118**). Através da análise termogravimétrica fica evidente que os xerogéis preparados, com exceção de XSB30, ainda apresentam CTABr em seus poros pois

apresentam uma degradação com temperatura máxima entre 285,7-318,8 °C, próximas à degradação do surfactante ($T_{\max} = 292,4$ °C). Outro fato interessante observado é que todos os xerogéis funcionalizados apresentaram uma pequena degradação de temperatura máxima entre 343,3 – 365,6 °C. Essas temperaturas estão pouco acima da temperatura de degradação máxima do composto **15** ($T_{\max} = 311,6$ °C). Logo, pode ser o indicativo da presença deste composto orgânico na estrutura dos materiais.

Tabela 13. Temperaturas de degradação dos xerogéis porosos sintetizados e funcionalizados.

	T_{\max}^1 (°C)*	T_{\max}^2 (°C)*	T_{\max}^3 (°C)*	T_{\max}^4 (°C)*	T_{\max}^5 (°C)*
XSA20	70,3	111,0	291,0	430,1	552,0
XSA20-MBH	54,6	110,5	359,9	455,9	536,2
XSA10	69,8	133,4	305,9	408,6	570,6
XSA10-MBH	68,9	136,2	358,4	440,1	569,1
XSB30	71,7	141,9		453,9	541,8
XSB30-MBH	58,8	130,5	351,3	458,8	541,8
XSB20	48,7	130,1	318,8	452,5	543,4
XSB20-MBH	54,0	127,6	352,7	460,3	543,4
XSB10	55,9	141,6	285,7	466,0	563,4
XSB10-MBH	52,1	126,3	365,3	472,7	527,6

*Valores de temperatura máxima de degradação obtidas da DTG.

As medidas de ângulo de contato da gota de água para avaliar a superfície destes novos materiais também foram efetuadas. Os valores médios dos ângulos de contato e os valores de desvio padrão estão dispostos na **Tabela 14**. Os materiais **XSA30**, **XSA20**, **XSA10** e **XSB30** são hidrofóbicos, de baixa molhabilidade com ângulos de contato médio acima de 90°, enquanto que **XSB10** mostrou-se hidrofílico. Após funcionalização, os xerogéis apresentaram comportamento variado: **XSA20-MBH** não apresentou mudança significativa no valor de $\bar{\theta}$ comparado ao seu material de partida (**XSA20**); **XSB30-MBH** mostrou-se mais hidrofóbico que **XSB30** e tanto **XSA30-MBH** quanto **XSA10-MBH** mostraram ser mais hidrofílicos que seus respectivos xerogéis de partida (**XSA30** e **XSA10**). Não foi possível realizar as medidas de ângulo de contato para **XSB20** e **XSB20-MBH**, pois estes não formaram camada homogênea sobre a fita dupla face, condição que se faz necessária para a realização do experimento.

Tabela 14. Valores médios dos ângulos de contato ($\bar{\theta}$) e desvio padrão (SD) dos xerogéis sintetizados e funcionalizados.

XEROGEL	$\bar{\theta}$ (°)	SD	XEROGEL	$\bar{\theta}$ (°)	SD
XSA30	135,5	0,03	XSB30	134,5	0,13
XSA30-MBH	121,8	3,20	XSB30-MBH	141,0	4,06
XSA20	132,3	2,59	XSB20	x	x
XSA20-MBH	133,5	1,88	XSB20-MBH	x	x
XSA10	94,8	1,12	XSB10	0	-
XSA10-MBH	0	-	XSB10-MBH	0	-

A morfologia dos materiais foi avaliada através das micrografias de MEV. Por exemplo, **XSA30 (Figura 75A)** apresenta morfologia típica de xerogel sintetizado com catalisador ácido e ao ampliar a superfície do sólido observa-se que o material é poroso. A primeira impressão ao analisar a micrografia com aumento de 500 vezes de **XSA30-MBH (Figura 75B)** é de que não houve modificação na morfologia do material após funcionalização, porém ao examinar a ampliação da superfície observa-se que os poros estão preenchidos, mostrando que o ancoramento de **15** ocorreu dentro destes poros.

As micrografias para **XSB30 (Figura 76A)** mostram morfologia característica de xerogéis a base de sílica sintetizados com catalisador básico. Ao expandir a superfície da partícula esférica observa-se que é rugosa. A morfologia de **XSB30-MBH (Figura 76B)** demonstra ser um pouco diferente, com a superfície do material funcionalizado mais lisa. As micrografias dos outros materiais se encontram nas **Figuras A119-A122**.

Figura 75. Micrografias de MEV de XSA30 (A) e XSA30-MBH (B).

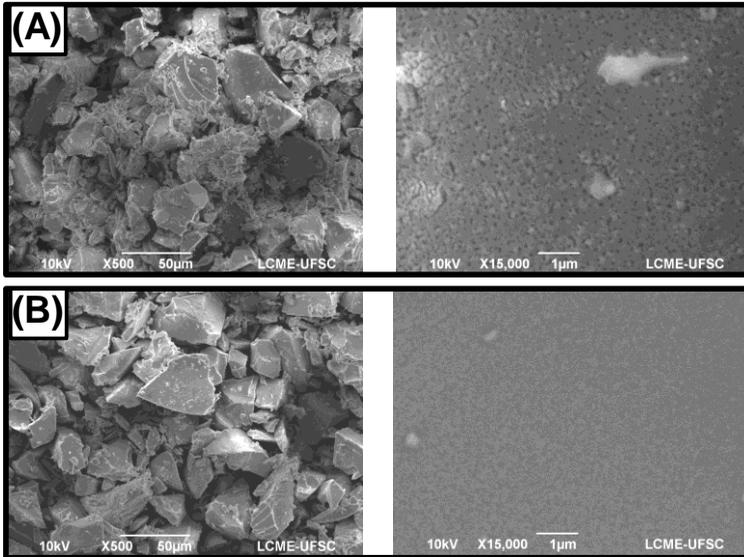
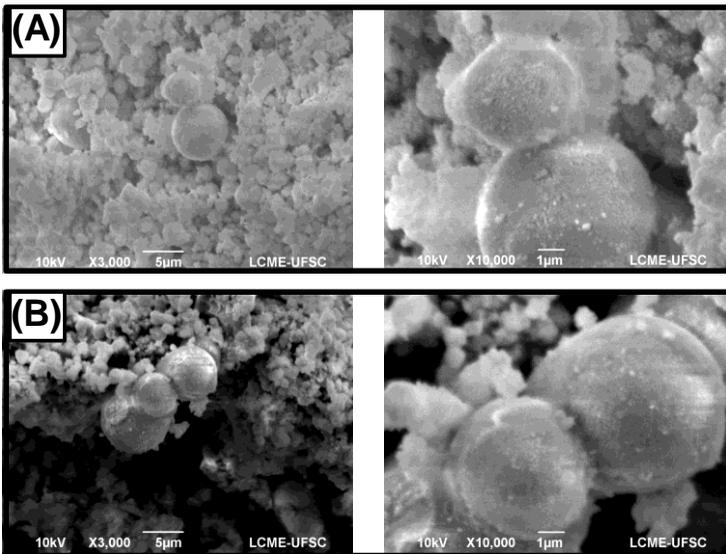
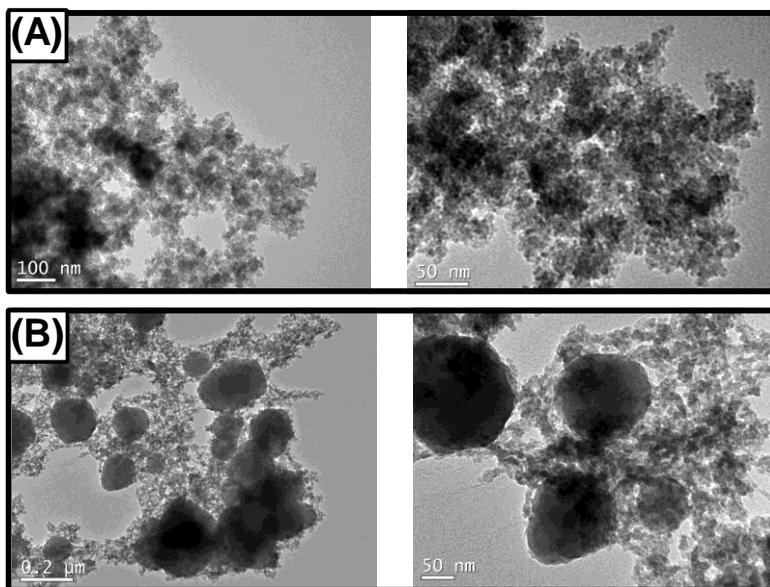


Figura 76. Micrografias de MEV de XSB30 (A) e XSB30-MBH (B).



Para poder analisar melhor a superfície dos materiais porosos sintetizados com catalisador básico foi necessário realizar micrografias de MET. A partir da micrografia de **XSB30 (Figura 77A)** observa-se um sistema poroso e não ordenado, aparentando ser constituído de uma rede de nanopartículas conectadas que geram essa estrutura desordenada (El Haskouri *et al.*, 2002). Nas micrografias de **XSB30-MBH (Figura 77B)** observa-se um material poroso, não ordenado e sítios esféricos mais densos aos quais o composto **15** pode estar ligado. Este comportamento também é observado nas micrografias dos demais xerogéis porosos sintetizados por catálise básica (**Figuras A123 e A124**).

Figura 77. Micrografias de MET de **XSB30 (A)** e **XSB30-MBH (B)**.



Efetivaram-se também os experimentos de adsorção e dessorção de nitrogênio para avaliar a área superficial do material e a porosidade dos novos xerogéis e os dados estão expostos na **Tabela 15**. Os xerogéis sintetizados via catalisador ácido apresentam valores de área superficial e volume de poro menores do que os xerogéis preparados com catalisador básico. A quantidade de organossilano presente no material também influencia na porosidade: conforme aumenta a porção orgânica no xerogel ocorre diminuição nos valores de S_{BET} , V_p e D_p . Tais fatos

que também foram observados nos xerogéis preparados no subcapítulo anterior (**Tabela 12**). Com a funcionalização os parâmetros sofreram notáveis alterações, por exemplo, **XSA30-MBH** apresenta área superficial e volume de poro maior que **XSA30**. Isso se deve à presença de CTABr no material de partida, que também foi observado nas análises termogravimétricas. Já **XSB30-MBH** apresenta área superficial e volume de poro menor que **XSB30**, o que pode indicar a ocorrência da funcionalização dentro das cavidades.

Tabela 15. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p) dos xerogéis.

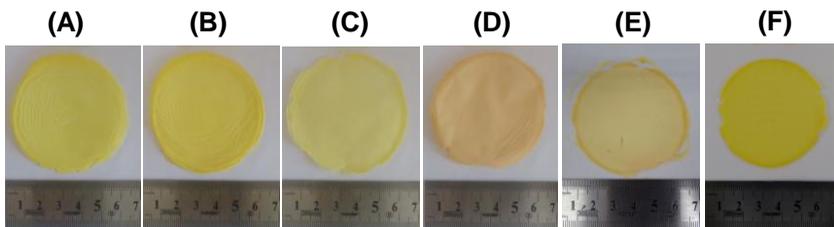
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
XSA30	3,97	$1,08 \times 10^{-3}$	1,09
XSA20	13,74	$1,22 \times 10^{-2}$	3,56
XSA10	359,60	$1,84 \times 10^{-1}$	2,05
XSB30	118,10	$1,04 \times 10^{-1}$	3,53
XSB20	248,70	$1,92 \times 10^{-1}$	3,09
XSB10	363,90	$6,10 \times 10^{-1}$	1,80
XSA30-MBH	65,77	$3,74 \times 10^{-3}$	2,28
XSB30-MBH	53,91	$5,86 \times 10^{-3}$	4,35

Os xerogéis apresentados acima são classificados segundo a IUPAC como materiais mesoporosos com exceção de **XSA30** e **XSB10** que são considerados materiais microporosos ($D_p < 2$ nm) (Ariga *et al.*, 2007).

4.5.3 Preparação dos filmes de xerogel mesoporoso desordenado funcionalizado com alginato de cálcio e plastificado com glicerina

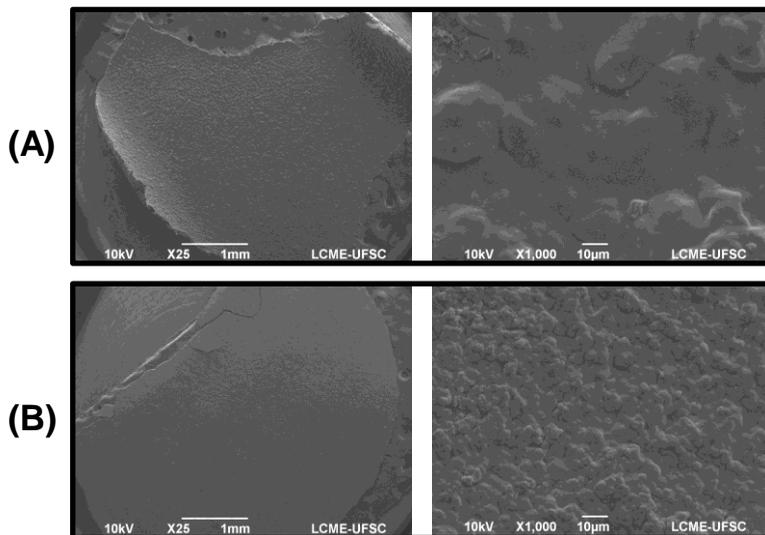
Os filmes de alginato de cálcio com os novos xerogéis foram preparados da mesma maneira que os filmes apresentados no subcapítulo anterior. Os novos filmes (**Figura 78**) apresentam diâmetros de 5,2-6,0 cm, são homogêneos e flexíveis. O xerogel **XSB30-MBH** apresentou mudança de coloração durante a preparação do filme indicando a desprotonação do fenol presente no composto **15** ancorado, gerando assim a espécie **XSB30-MB**. Em consequência disso, o filme foi descartado dos experimentos de detecção.

Figura 78. Imagens dos filmes de alginato de cálcio com os xerogéis **XSA30-MBH (A)**, **XSA20-MBH (B)**, **XSA10-MBH (C)**, **XSB30-MBH (D)**, **XSB20-MBH (E)** e **XSB10-MBH (F)**.



Por meio das micrografias de MEV (**Figura 79**) constatou-se que os filmes são uniformes, sendo possível observar nitidamente o formato do pó do xerogel inserido no filme de alginato de cálcio. As micrografias dos demais filmes com xerogel são apresentadas nas **Figuras A125-A127**.

Figura 79. Micrografias de MEV dos filmes de alginato de cálcio com **XSA10-MBH (A)** e **XSB20-MBH (B)**.

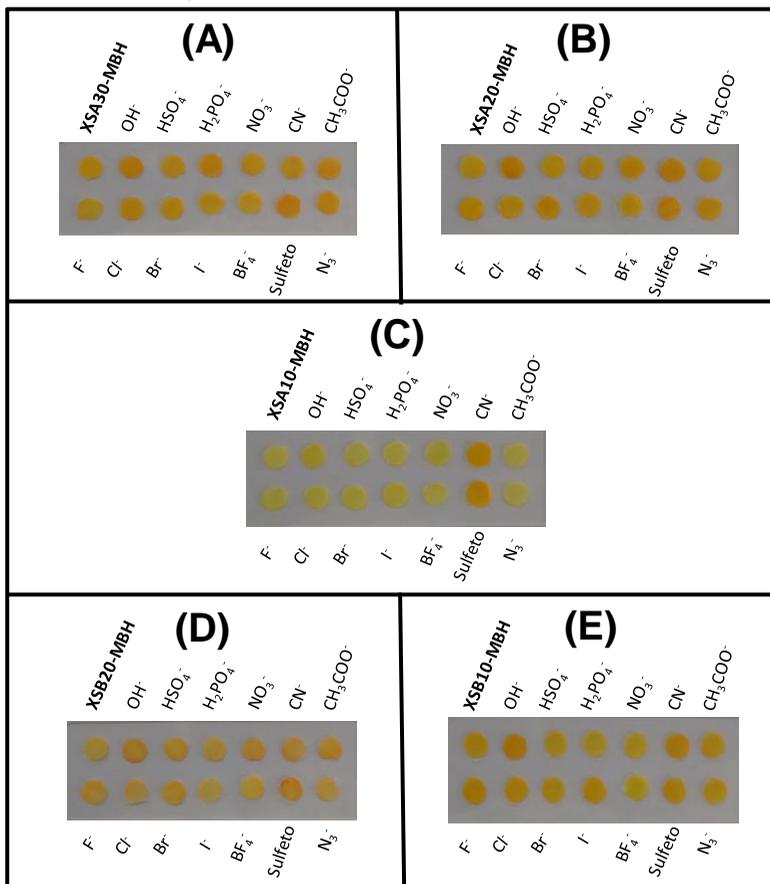


4.5.4 Estudo dos filmes de alginato de cálcio com xerogel mesoporoso desordenado como quimiossensores ácido-básico

Investigou-se a possibilidade de empregar os filmes com os novos xerogéis como dispositivo óptico para a detecção de analitos aniônicos em água, porém os testes preliminares não foram positivos. Assim, pensou-se em utilizar soluções de surfactante para realizar os experimentos com ânions. As soluções de alguns surfactantes zwitteriônicos, como as sulfobetainas, e catiônicos, como haletos de amônio quaternário, de concentrações variadas contendo o analito aniônico foram testadas. Dentre todas as soluções preparadas a solução de TTABr na concentração de $8,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,8) foi a que apresentou melhor resultado como solvente na detecção. O tempo de exposição dos filmes na solução de TTABr contendo o analito aniônico também foi otimizado, estabelecendo-se que 20 min de imersão do filme foram suficientes para a obtenção da resposta. Determinado o solvente e o tempo de exposição, os filmes com xerogel foram testados na presença de diversos ânions.

A **Figura 80** exibe a imagem dos filmes com xerogel após a imersão em solução aquosa de TTABr na ausência e na presença dos diversos ânions estudados. O filme com **XSA10-MBH (Figura 80C)** apresenta coloração amarela, no entanto, quando colocado nas soluções contendo CN^- ou sulfeto o material passa a ter coloração laranja. Isso ocorreu devido à desprotonação do grupo fenol causada por estes ânions, gerando a espécie **XSA10-MB**. Um acontecimento interessante verificado foi que o mesmo material não foi desprotonado pelo HO^- apesar deste ser suficientemente básico para abstrair o próton do fenol. Os dados sugerem que CN^- ($\Delta G_{\text{hidr}}^0 = -295 \text{ kJ mol}^{-1}$) e sulfeto ($\Delta G_{\text{hidr}}^0 = -295 \text{ kJ mol}^{-1}$, HS^-), pelo fato de se encontrarem menos solvatados que o hidróxido ($\Delta G_{\text{hidr}}^0 = -430 \text{ kJ mol}^{-1}$), tornam-se bases mais eficientes para acessar o sítio onde encontram-se localizados os grupamentos fenólicos (Marcus, 1991). Os filmes com **XSA30-MBH (Figura 80A)**, **XSA20-MBH (Figura 80B)**, **XSB20-MBH (Figura 80D)** e **XSB10-MBH (Figura 80E)** não apresentaram mudança expressiva de coloração quando imersos nas soluções contendo os ânions analisados.

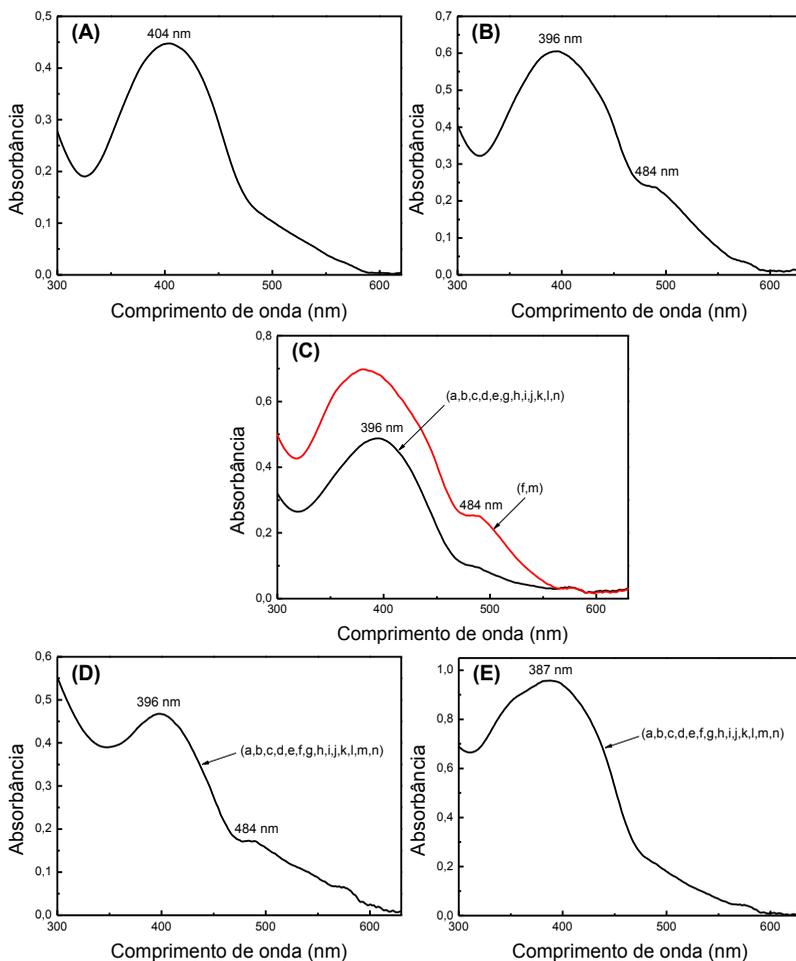
Figura 80. Filmes de alginato de cálcio com **XSA30-MBH (A)**, **XSA20-MBH (B)**, **XSA10-MBH (C)**, **XSB20-MBH (D)** e **XSB10-MBH (E)** após imersão em solução de TTABr ($8,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,8$) na ausência e presença de ânions. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Os espectros de absorção no UV-vis dos materiais na presença e na ausência dos ânions são exibidos na **Figura 81**. Os filmes com **XSA30-MBH (Figura 81A)** e **XSB10-MBH (Figura 81E)** apresentam banda de absorção com máximo em 404 e 387 nm, respectivamente, e quando imersos em soluções contendo ânions não apresentaram mudança espectral. Os filmes com **XSA20-MBH (Figura 81B)** e **XSB20-MBH (Figura 81D)** quando imersos em soluções na ausência e na presença de ânions apresentam duas bandas de absorção com

máximos em 396 e 484 nm sendo que a última indica a presença da espécie desprotonada. A desprotonação nestes casos pode ser causada pela água, uma vez que quando imerso somente na solução aquosa de TTABr também indica a presença da espécie desprotonada. O filme contendo **XSA10-MBH** (**Figura 81C**) possui banda de absorção com máximo em 396 nm e quando mergulhados nas soluções contendo CN⁻ e sulfeto aparece a banda com λ_{\max} em 484 nm relativa à espécie desprotonada **XSA10-MB**. Curiosamente, a **MB** apresenta banda solvatocrômica com $\lambda_{\max} = 444$ nm em solução aquosa e $\lambda_{\max} = 486$ nm em metanol (Cavalli *et al.*, 2006). Desta maneira, propõe-se que o corante está em um ambiente menos polar no xerogel e com polaridade próxima a do metanol.

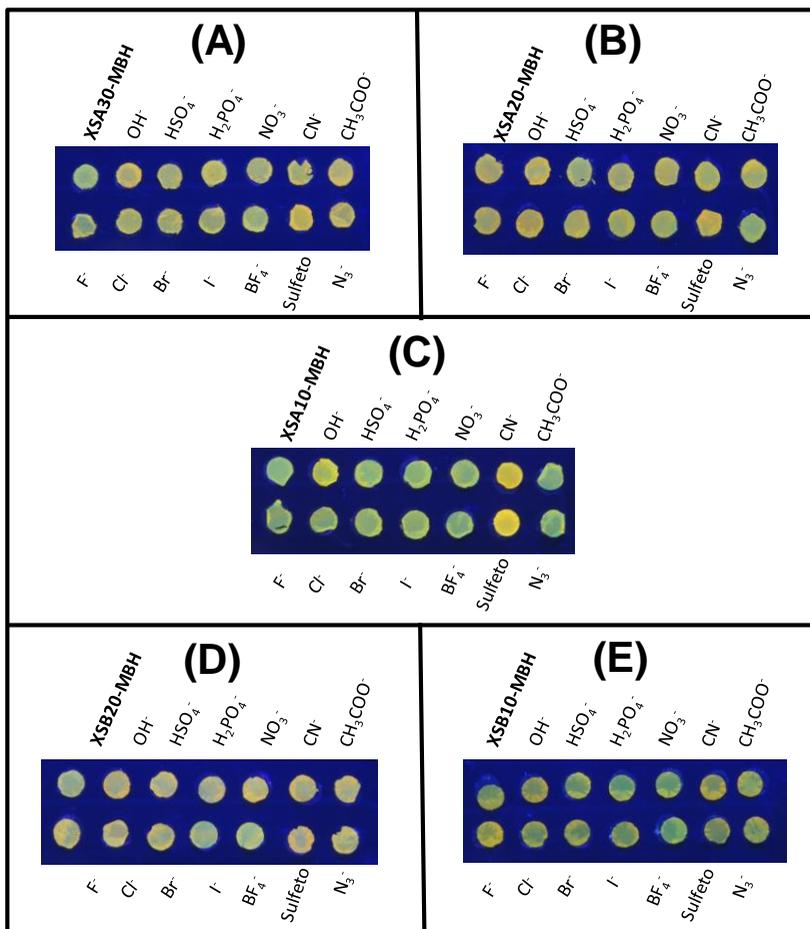
Figura 81. Espectros de UV-vis dos filmes com **XSA30-MBH (A)**, **XSA20-MBH (B)**, **XSA10-MBH (C)**, **XSB20-MBH (D)** e **XSB10-MBH (E)** na ausência de ânion **(a)** e na presença de: OH^- **(b)**, HSO_4^- **(c)**, H_2PO_4^- **(d)**, NO_3^- **(e)**, CN^- **(f)**, CH_3COO^- **(g)**, F^- **(h)**, Cl^- **(i)**, Br^- **(j)**, I^- **(k)**, BF_4^- **(l)**, sulfeto **(m)** e N_3^- **(n)** em solução aquosa de TTABr ($8,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,8$). A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Os filmes também foram expostos à lâmpada de UV (365 nm) e as imagens geradas estão situadas na **Figura 82**. Os filmes com **XSA30-MBH (Figura 82A)**, **XSA20-MBH (Figura 82B)**, **XSB20-MBH (Figura 82D)** e **XSB10-MBH (Figura 82E)** apresentam fluorescência de cor laranja tanto na presença quanto na ausência dos ânions estudados.

O filme com **XSA10-MBH (Figura 82C)** apresenta fluorescência amarelo-esverdeada e após imersão nas soluções contendo CN^- e sulfeto passa a apresentar fluorescência amarela vibrante devido à desprotonação do corante, gerando **XSA10-MB**. Através da imagem de fluorescência é possível observar que ocorre desprotonação do filme com hidróxido, pois o filme apresenta fluorescência amarela vibrante, mas com intensidade menor, indicando que o hidróxido, neste caso, não é uma base tão eficiente quanto CN^- e sulfeto.

Figura 82. Filmes de alginato com **XSA30-MBH (A)**, **XSA20-MBH (B)**, **XSA10-MBH (C)**, **XSB20-MBH (D)** e **XB10-MBH (E)**, expostos a lâmpada UV (365 nm), após imersão em solução de TTabr ($8,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH = 5,8) na ausência e presença de ânions. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

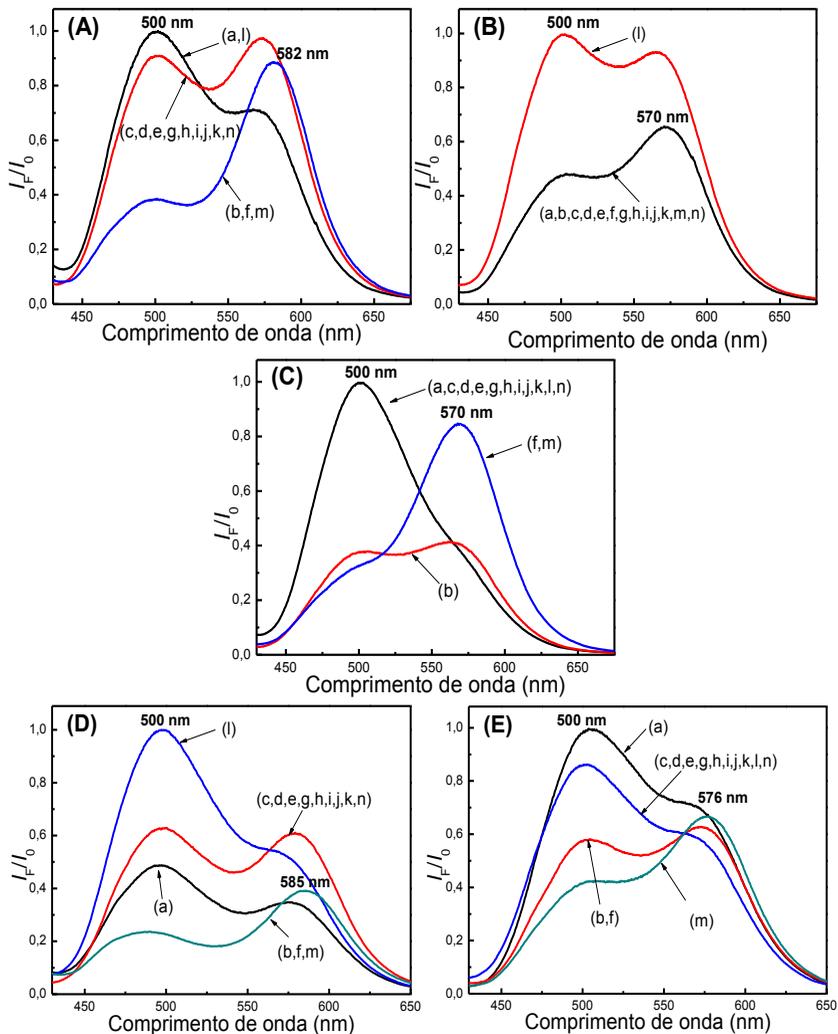


Os espectros de emissão de fluorescência dos filmes com **XSA30-MBH (Figura 83A)**, **XSA20-MBH (Figura 83B)**, **XSB20-MBH (Figura 83D)** e **XSB10-MBH (Figura 83E)**, quando mergulhados em soluções com presença ou ausência dos ânions, apresentam bandas de emissão relativas às espécies protonada (máximo

em 500 nm) e desprotonada (máximo em: 582 nm (**XSA30-MB**), 570 nm (**XSA20-MB**), 585 nm (**XSB20-MB**) e 576 nm (**XSB10-MB**)). As diferenças nos comprimentos de onda máximos das bandas de emissão das espécies desprotonadas indicam que o corante encontra-se em região com polaridade distinta em cada xerogel. Isto é, a espécie desprotonada com maior comprimento de onda máximo (**XSB20-MB**) indica que o corante se encontra no ambiente menos polar e a espécie desprotonada com menor comprimento de onda máximo (**XSA20-MB**) indica que o corante se encontra no ambiente mais polar (Cavalli *et al.*, 2006). Para efeitos de comparação, soluções da **MB** em solução aquosa apresentam máximo na emissão de fluorescência em 573 nm (Cavalli *et al.*, 2006).

O filme com **XSA10-MBH** (**Figura 83C**) apresenta banda de emissão de fluorescência com máximo também em 500 nm e ao ser mergulhado em soluções contendo CN^- e sulfeto ocorre a supressão desta banda e o aparecimento de banda de emissão com máximo em 570 nm, pertencente à espécie desprotonada **XSA10-MB**. O filme quando colocado em solução contendo HO^- apresenta duas bandas de emissão, com intensidade semelhante, alusivas às espécies protonada e desprotonada. Logo, CN^- e sulfeto desprotonam o corante com maior eficiência que hidróxido como verificado na imagem de fluorescência na **Figura 83C**, em que se mostra que os filmes expostos às soluções destes ânions apresentam mesma cor proveniente da emissão de fluorescência, porém intensidades distintas, sendo o sistema na presença de HO^- menos fluorescente.

Figura 83. Espectros de fluorescência dos filmes com **XSA30-MBH (A)**, **XSA20-MBH (B)**, **XSA10-MBH (C)**, **XSB20-MBH (D)** e **XSB10-MBH (E)** na ausência de ânion **(a)** e na presença de: OH^- **(b)**, HSO_4^- **(c)**, H_2PO_4^- **(d)**, NO_3^- **(e)**, CN^- **(f)**, CH_3COO^- **(g)**, F^- **(h)**, Cl^- **(i)**, Br^- **(j)**, I^- **(k)**, BF_4^- **(l)**, sulfeto **(m)** e N_3^- **(n)** em solução aquosa de TTABr ($38,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,8$). A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$.



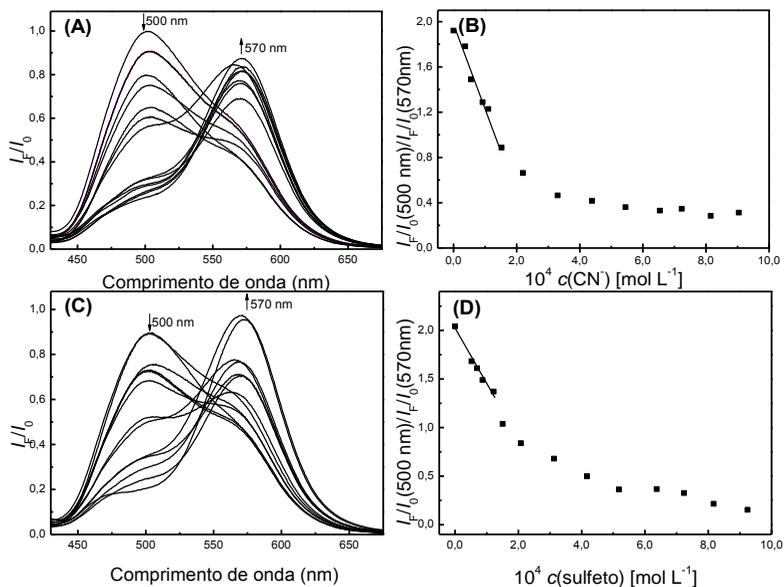
Em consequência dos filmes com **XSA30-MBH**, **XSA20-MBH**, **XSB20-MBH** e **XSB10-MBH** apresentarem resposta semelhante para todos os ânions analisados, estes não foram utilizados nos ensaios descritos a seguir.

4.5.5 Titulações do filme contendo **XSA10-MBH** com CN^- e sulfeto

Nas **Figuras 84A** e **84C** são mostrados os espectros de emissão de fluorescência dos filmes de **XSA10-MBH** depois de 5 min de intumescimento em água seguido de 20 min mergulhados em soluções aquosas de TTABr com concentrações definidas e crescentes de CN^- e sulfeto, respectivamente. Observa-se que o aumento na concentração do ânion leva à diminuição na intensidade de fluorescência da banda de emissão correspondente à **XSA10-MBH** ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) e o aumento da intensidade de fluorescência da banda relativa à espécie **XSA10-MB** ($\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$). Isso ocorre até que a diferença na intensidade de emissão entre essas duas bandas permaneça constante.

As curvas de titulação obtidas a partir da razão entre a as intensidades de emissão de fluorescência em 500 nm e 570 nm em função de $c(\text{CN}^-)$ e $c(\text{sulfeto})$ são mostradas nas **Figuras 84B** e **84D**, respectivamente. Os limites de detecção e quantificação foram determinados da região linear de cada titulação, sendo $\text{LD} = 2,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LQ} = 6,84 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para CN^- e $\text{LD} = 1,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LQ} = 6,49 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para sulfeto.

Figura 84. Espectro de emissão do filme de **XSA10-MBH** após imersão em soluções aquosa de CTABr contendo concentrações crescentes de CN^- **(A)** e sulfeto **(C)**. Curva da variação da razão de intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm e 570 nm em função de $c(\text{CN}^-)$ **(B)** e $c(\text{sulfeto})$ **(D)**. O segmento linear foi utilizado para calcular LD e LQ. $c(\text{TTABr}) = 8,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$.

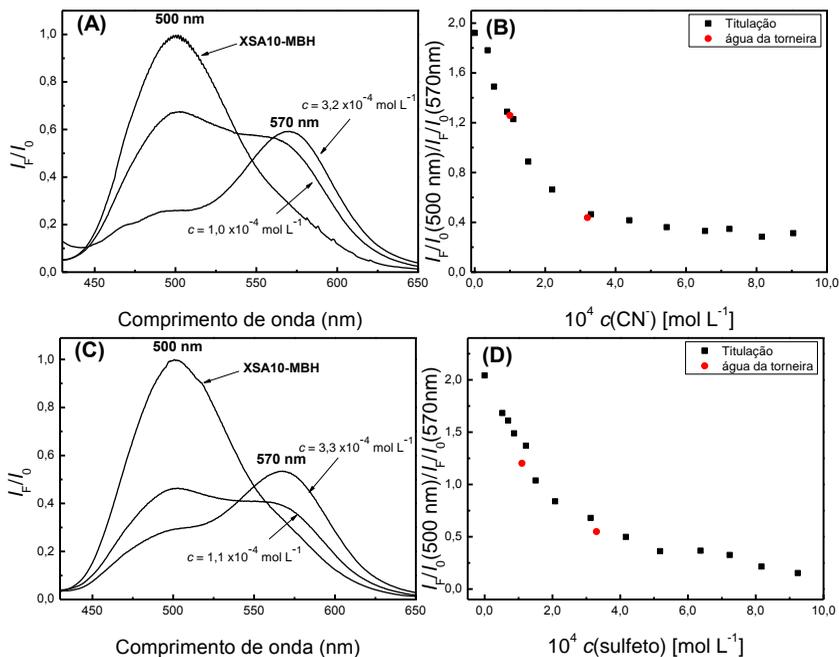


4.5.6. Aplicação do filme com XSA10-MBH

As **Figuras 85A** e **85C** apresentam os espectros de emissão de fluorescência dos filmes com **XSA10-MBH** imersos em água de torneira na ausência e na presença de concentrações distintas de CN^- e sulfeto, respectivamente. A imersão do filme em solução de TTABr ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,8$) preparada em água de torneira leva ao aparecimento de uma banda de emissão de fluorescência com máximo em 500 nm. A adição de CN^- ou sulfeto à água provocou a diminuição desta banda de emissão e o aparecimento de uma banda com máximo em 570 nm, típica da formação de **XSA10-MB**. As concentrações de CN^- usadas foram de $1,0 \times 10^{-4}$ e $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de sulfeto foram $1,1 \times 10^{-4}$ e $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As razões entre as intensidades de

fluorescência em 500 nm e 570 nm para as soluções de CN^- sulfeto analisadas foram graficadas juntamente com as curvas de titulação, as quais são apresentadas nas **Figuras 85B** e **85D**, respectivamente. Constatou-se que, em ambos os casos, os resultados obtidos utilizando a água da torneira se enquadram na curva de titulação, mostrando a capacidade de **XSA10-MBH** para atuar como dispositivo óptico para a detecção de analitos aniônicos em meio puramente aquoso.

Figura 85. Espectros de emissão de fluorescência de **XSA10-MBH** na ausência e na presença de soluções de CN^- (A) e sulfeto (C) preparadas em água de torneira. Variação da razão de intensidade de emissão de fluorescência em 500 nm e 570 nm em função de $c(\text{CN}^-)$ (B) e $c(\text{sulfeto})$ (D) onde (■) é a curva de titulação e (●) resultados obtidos das soluções de sulfeto preparadas com água de torneira. $c(\text{CN}^-) = 1,0 \times 10^{-4}$ e $3,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, $c(\text{sulfeto}) = 1,1 \times 10^{-4}$ e $3,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.



4.5.7 Conclusões

Novos xerogéis híbridos foram sintetizados utilizando CTABr como direcionador de poro, através de catalisador ácido (HCl) e básico (NH_4OH) e variando-se a proporção inorgânica/orgânica do xerogel. Posteriormente, os xerogéis foram funcionalizados com o composto **15**. Os materiais foram caracterizados por IV, TGA, ângulo de contato, MEV, MET, área superficial e volume de poro. Todas estas técnicas indicam que são materiais micro- e mesoporosos, que a funcionalização foi obtida com êxito e que também ocorreu dentro dos poros.

Prepararam-se filmes homogêneos e flexíveis de alginato de cálcio com os xerogéis, sendo que o filme com **XSB30-MBH** foi descartado por apresentar mudança de coloração, indicando a desprotonação do corante. Os demais filmes foram testados na presença de soluções dos analitos aniônicos. Dentre todos, o filme com **XSA10-MBH** foi o que melhor apresentou resultado, com mudança de coloração e fluorescência como resposta ao ser imerso em soluções aquosas de TTABr contendo CN^- e sulfeto.

Curvas de titulação foram construídas e permitiram a obtenção, para o CN^- , de $\text{LD} = 2,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LQ} = 6,84 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e para sulfeto de $\text{LD} = 1,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LQ} = 6,49 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Este material apresentou melhores propriedades como dispositivo óptico de detecção que o material estudado no subcapítulo anterior (**XB10-MBH**), pois através do filme com **XSA10-MBH** obtiveram-se os limites de detecção e quantificação para CN^- , fato que não ocorreu nos estudos de **XB10-MBH**, e os limites para sulfeto foram menores, indicando um dispositivo óptico mais sensível.

Os experimentos dos filmes com **XSA10-MBH** em água de torneira contendo concentrações conhecidas de CN^- e sulfeto foram bem sucedidos, exibindo o potencial de aplicação do material estudado.

5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Uma grande parte das sondas pericrômicas é inspirada nos clássicos corante de Reichardt (**CR**) e na merocianina de Brooker (**MB**), possuindo grupos fenolato doador de elétrons e centro pirídico aceitador de elétrons em sua estrutura molecular. Baseando-se nestes corantes, os (*E*)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos **7a** e **9a-14a** foram sintetizados e adequadamente caracterizados. As suas formas desprotonadas, **7b** e **9b-14b**, foram estudadas em diversos solventes puros, tendo sido constatado que os corantes são solvatocrômicos. Observou-se que os corantes apresentam solvatocromismo reverso devido à solvatação diferencial, efetuada pelo solvente, das formas de ressonância do corante benzenoide e quinonoide em que a forma quinonoide é mais bem estabilizada em solventes menos polares enquanto que a forma benzenoide é mais bem estabilizada em solventes mais polares.

O corante **9b** foi utilizado como sonda em estudos envolvendo misturas binárias de solvente averiguando que o solvatocromismo reverso deste corante pode ser identificado na mistura DME/acetonitrila, através da mudança sutil de polaridade do meio.

Os corantes **1b-14b** podem ser utilizados para avaliar o efeito do substituinte perante misturas binárias de solventes assim como apresentam potencialidade para a investigação da micropolaridade de outros sistemas como ciclodextrinas e surfactantes. Além disso, estes sistemas são potenciais quimiossensores cromogênicos/fluorogênicos para detectar analitos aniônicos utilizando a estratégia do tipo ácido-base. Ainda como perspectiva, novas séries similares de corantes, contendo ponte N=N ou sem a ponte conjugada, precisam ser preparadas para terem seus comportamentos solvatocrômicos avaliados e comparados com os estilbenos correspondentes e então correlacionados com a referência **1b**.

As resinas funcionalizadas com a **MB** e derivados apresentaram sensibilidade para diversos ânions, exibindo uma combinação de resultados específicos para cada um. Assim, como uma perspectiva, seria interessante avaliar esses dispositivos ópticos através de técnicas de quimiometria como análise multivariada de imagens com o objetivo de obter um resultado mais rápido e mais simples utilizando apenas uma fotografia. Além do mais, a **RM** também pode ser utilizada na construção de dispositivos ópticos para a detecção de cátions ou no desenvolvimento de dispositivos supramoleculares conversores de luz contendo complexos de lantanídeos.

Os materiais híbridos a base de sílica foram facilmente preparados pelo método sol-gel e posteriormente funcionalizados com a **MB**. Esses xerogéis foram imobilizados fisicamente no alginato de sódio e os filmes formados foram utilizados para detectar analitos aniônicos em sistemas aquosos. O filme com **XB10-MBH** apresentou resposta para os ânions BF_4^- , CN^- e sulfeto enquanto que o filme com **XSA10-MBH** apresentou resposta para CN^- e sulfeto.

Os xerogéis sintetizados apresentam grande potencialidade na construção de dispositivos ópticos sólidos, de baixo custo, para a detecção rápida e eficaz de ânions em água. Partindo disso, nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo, através da eletrofiliação, membranas contendo xerogel funcionalizado com outros corantes para aplicação como dispositivos ópticos de detecção, com o intuito de obter respostas mais sensíveis e seletivas para tais analitos.

Em suma, nesta Tese diversos compostos derivados da tradicional **MB** foram sintetizados e sua capacidade para operar como sistemas pericrômicos foi demonstrada. Diversas estratégias foram exploradas para a solução dos problemas apresentados, o que aponta para a versatilidade dos compostos como blocos moleculares para a montagem dos dispositivos ópticos.

6 REFERÊNCIAS

- ANSLYN, E. V. Synthetic receptors as sensors. **Tetrahedron**, v. 60, n. 49, p. 11055-11056, 2004.
- ARENAS, L. T. et al. 3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride/silica hybrid polymer. A morphologic study in relation to the organic content. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5521-5525, 2003.
- ARIGA, K.; KUNITAKE, T. In: (Ed.). **Supramolecular Chemistry — Fundamentals and Applications**: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- ARIGA, K. et al. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 21, p. 2562-2591, 2007.
- ARMOUR, M. A. **Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide, Third Edition**. CRC Press, 2016.
- ASKIM, J. R.; MAHMOUDI, M.; SUSLICK, K. S. Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 22, p. 8649-8682, 2013.
- BENVENUTTI, E. V. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, p. 1926-1933, 2009.
- 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, p. 535-542, 2006.
- BITTENCOURT, O. R. **Desenvolvimento de Novos Materiais à Base de Sílica com Aplicação na Adsorção de Metais que Apresentam Atividade Desreguladora do Sistema Endócrino**. 2015. 100 páginas. (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRACCINI, I.; PÉREZ, S. Molecular Basis of Ca²⁺-Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 4, p. 1089-1096, 2001.

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, 1951.

BUSKE, J. L. O. et al. 4-(Pyren-1-ylimino)methylphenol and its Silylated Derivative as Chromogenic Chemosensors Highly Selective for Fluoride or Cyanide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 2507-2519, 2015.

CAMARGO, D.; CAETANO, D.; GUIMARÃES, L. Psiquiatria ocupacional II: síndromes psiquiátricas orgânicas relacionadas ao trabalho. **Jornal Brasileiro de Psiquiatria**, v. 54, n. 1, p. 21-33, 2005.

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.

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.

CHIBA, R. et al. Characterization of as-synthesized mesoporous silica using NMR and solid-state fluorescence spectroscopy. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 24, n. 6, p. 673-677, 2014.

CIRIMINNA, R. et al. The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 6592-6620, 2013.

CLARKSON, J. J.; MCLOUGHLIN, J. Role of fluoride in oral health promotion. **International Dental Journal**, v. 50, n. 3, p. 119-128, 2000.

CRAM, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 8, p. 1009-1020, 1988.

CRAM, D. J. et al. Host-guest complexation. 35. Spherands, the first completely preorganized ligand systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 12, p. 3645-3657, 1985.

CZARNOBAJ, K. Preparation and Characterization of Silica Xerogels as Carriers for Drugs. **Drug Delivery**, v. 15, n. 8, p. 485-492, 2008.

CZARNOBAJ, K. The Role of Polydimethylsiloxane in the Molecular Structure of Silica Xerogels Intended for Drug Carriers. **Scientia Pharmaceutica**, Austria, v. 83, n. 3, p. 519-534, 2015.

DA COSTA, L. S. **Materiais Híbridos Mesoestruturados Funcionalizados via Co-condensação Aplicados na Sorção**. 2012. 149 páginas (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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.

DALAPATI, S. et al. Reusable anion detection kit: An aqueous medium anion detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 162, n. 1, p. 57-62, 2012.

DALMORO, A. et al. Pharmaceutical applications of biocompatible polymer blends containing sodium alginate. **Advances in Polymer Technology**, v. 31, n. 3, p. 219-230, 2012.

DE MELO, C. E. A. **Síntese e avaliação do solvatocromismo de iminas contendo um grupo fenolato elétron-doador e grupos 4-nitrofenil ou 2,4-dinitrofenil elétron-aceitadores**. 2016. 127 páginas (Dissertação de Mestrado) Departamento de Química - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DEKHTYAR, M.; RETTIG, W. Polyenic/polymethinic relationships for donor-acceptor substituted stilbenoids: Structural, electronic and spectroscopic aspects. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 9, p. 1602-1610, 2001.

DESCALZO, A. B. et al. A new method for fluoride determination by using fluorophores and dyes anchored onto MCM-41. **Chemical Communications**, n. 6, p. 562-563, 2002.

DIMROTH, K. et al. Über Pyridinium-N-phenol-betaïne und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 661, n. 1, p. 1-37, 1963.

EFFENBERGER, F.; WÜRTHNER, F. 5-Dimethylamino-5'-nitro-2, 2'-bithiophene—a New Dye with Pronounced Positive Solvatochromism. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 32, n. 5, p. 719-721, 1993.

EL HASKOURI, J. et al. Silica-based powders and monoliths with bimodal pore systems. **Chemical Communications**, n. 4, p. 330-331, 2002.

EL SEOUD, O. A. Solvation Simplified. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2187- 2192, 2010.

FICHOU, D.; HUBERT, C.; GARNIER, F. Design of a solvatochromic polymer-based fiber optics chemical sensor for polar solvent detection. **Advanced Materials**, v. 7, n. 11, p. 914-917, 1995.

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.

FORNS, P.; ALBERICIO, F. Merrifield Resin. In: (Ed.). **Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis**: John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

GAI, L. et al. Organosilicon compounds as fluorescent chemosensors for fluoride anion recognition. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 285, p. 24-51, 2015.

GAIKWAD, V. et al. A viable synthesis of ferrocene tethered NHC–Pd complex via supported ionic liquid phase catalyst and its Suzuki coupling activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 451, n. Supplement C, p. 243-250, 2013.

GARCÍA, J. M. et al. Fluorogenic and Chromogenic Polymer Chemosensors. **Polymer Reviews**, v. 51, n. 4, p. 341-390, 2011.

GRAEBIN, C. S.; EIFLER-LIMA, V. L. O uso do forno de microondas na síntese orgânica em fase sólida. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 73-76, 2005.

GUNNLAUGSSON, T. et al. Anion recognition and sensing in organic and aqueous media using luminescent and colorimetric sensors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 23–24, p. 3094-3117, 2006.

HERMOSILLA, L. et al. Thermohalochromism of phenolate dyes conjugated with nitro-substituted aryl groups. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, n. Supplement C, p. 556-561, 2017.

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, p. 271-289, 1998.

HOFFMANN, F.; FRÖBA, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. In: (Ed.). **The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials**: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p.37-111.

HUA, Z.-L. et al. Preparation of mesoporous silica films on a glass slide: surfactant template removal by solvent extraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, n. 1, p. 177-183, 2001.

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.

JI, H. et al. Synthesis of Si-MCM-48 membrane by solvent extraction of the surfactant template. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 18, p. 2010-2016, 2008.

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.

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.

KASHIDA, H. et al. Modulation of pKa of Brooker's Merocyanine by DNA Hybridization. **Bioconjugate Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 258-265, 2009.

KIM, H. N. et al. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 79-93, 2011.

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.

KUMAR, D. et al. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, n. Supplement C, p. 109-116, 2001.

LANGTON, M. J.; SERPELL, C. J.; BEER, P. D. Anion Recognition in Water: Recent Advances from a Supramolecular and Macromolecular Perspective. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 6, p. 1974-1987, 2016.

LAWRENCE, N. J. et al. Synthesis and anticancer activity of fluorinated analogues of combretastatin A-4. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 123, n. 1, p. 101-108, 2003.

LEE, J.-Y. Preparation of poly(alkylvinylether)s for nonlinear optical applications. **Polymer Bulletin**, v. 35, n. 1, p. 33-40, 1995.

LEE, S. Y.; KIM, C. A colorimetric chemosensor for sulfide in a near-perfect aqueous solution: practical application using a test kit. **RSC Advances**, v. 6, n. 88, p. 85091-85099, 2016.

LEHN, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 1, p. 89-112, 1988.

LEHN, J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 29, n. 11, p. 1304-1319, 1990.

LEHN, J.-M. In: (Ed.). **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**: John Wiley & Sons, 1995.

LEHN, J.-M. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 8, p. 4763-4768, 2002.

LEHN, J. M.; SAUVAGE, J. P. Cryptates. XVI. [2]-Cryptates. Stability and selectivity of alkali and alkaline-earth macrobicyclic complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 23, p. 6700-6707, 1975.

LEMEE, F. et al. A bacteriophilic resin, synthesis and E. coli sequestration study. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 2123-2129, 2015.

LETRUN, R. et al. Ultrafast Excited-State Dynamics of Donor-Acceptor Biaryls: Comparison between Pyridinium and Pirylium Phenolates. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 49, p. 13112-13126, 2013.

LI, L.; JI, Y.; TANG, X. Quaternary Ammonium Promoted Ultra Selective and Sensitive Fluorescence Detection of Fluoride Ion in Water and Living Cells. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 20, p. 10006-10009, 2014.

LIN, Y. et al. Polymer-supported ionic liquids: Synthesis, characterization and application in fuel desulfurization. **Fuel**, v. 116, n. Supplement C, p. 273-280, 2014.

LINDNER, A.; MACHADO, V. G. **manuscrito em preparação** 2018.

MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10429-10475, 2014.

MAGOSSO, H. A. et al. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, n. 1, p. 18-24, 2006.

MAHAJAN, T. et al. Efficient and Facile Chlorination of Industrially-Important Aromatic Compounds using NaCl/p-TsOH/NCS in Aqueous Media. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 10, p. 3881-3886, 2012.

MANCINI, P. M. et al. Solvatochromism in binary solvent mixtures. Response models to the chemical properties of reference probes. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 221-231, 2000.

MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.-Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 18, p. 2995-2999, 1991.

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

MARINI, V. G.; ZIMMERMANN, L. M.; MACHADO, V. G. Ensaios analíticos baseados em quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de cianeto. **Orbital**, v. 2, n. 1, p. 53-91, 2010.

MARQUARDT, M.; EIFLER-LIMA, V. L. A síntese orgânica em fase sólida e seus suportes poliméricos mais empregados. **Química Nova**, v. 24, p. 846-855, 2001.

MARTINS, C. T. et al. Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes – What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annelation? (Eur. J. Org. Chem. 7/2008). **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2008, n. 7, p. 1115-1115, 2008.

MEIER, L.; FERREIRA, M.; SÁ, M. M. Microwave-assisted synthesis of the (E)- α -methylalkenoate framework from multifunctionalized allylic phosphonium salts. **Heteroatom Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 179-186, 2012.

MERRIFIELD, R. B. Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 14, p. 2149-2154, 1963/07/01 1963.

MORAGUES, M. E.; MARTINEZ-MANEZ, R.; SANCENON, F. Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the year 2009. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2593-2643, 2011.

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.

NANDI, L. G. et al. Optical Chemosensor for the Detection of Cyanide in Water Based On Ethyl(hydroxyethyl)cellulose Functionalized with Brooker's Merocyanine. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 10, p. 4653-4656, 2014.

NANDI, L. G. et al. Optical devices for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with perichromic dyes. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 1548-1556, 2017.

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, p. 27-31, 2002.

NATH, S.; MAITRA, U. A Simple and General Strategy for the Design of Fluorescent Cation Sensor Beads. **Organic Letters**, v. 8, n. 15, p. 3239-3242, 2006.

NELSON, L. Acute Cyanide Toxicity: Mechanisms and Manifestations. **Journal of Emergency Nursing**, v. 32, n. 4, Supplement, p. S8-S11, 2006.

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

ORTEGA, J. et al. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 3. The ET(30) polarity of binary mixtures of hydroxylic solvents. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 7, p. 1497-1503, 1996.

OSTERBY, B. R.; MCKELVEY, R. D. Convergent Synthesis of Betaine-30, a Solvatochromic Dye: An Advanced Undergraduate Project and Demonstration. **Journal of Chemical Education**, v. 73, n. 3, p. 260, 1996.

PADALKAR, V.; SEKAR, N. Synthesis and characterization of novel 4-(1-(4-(4-(4-aminophenyl)-1H-pyrazol-1-yl)-6-(4-(diethylamino)phenyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1H-pyrazol-4-yl)benzenamine fluorescent dye for protein binding. **Current Chemistry Letters**, v. 1, n. 1, p. 1-12, 2012.

PALACIOS, M. A. et al. Supramolecular Chemistry Approach to the Design of a High-Resolution Sensor Array for Multianion Detection in Water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 24, p. 7538-7544, 2007.

PALOMINO, L. E. M. et al. Comparative investigation of the adhesion of Ce conversion layers and silane layers to a AA 2024-T3 substrate through mechanical and electrochemical tests. **Materials Research**, v. 10, p. 399-406, 2007.

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.

PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 26, p. 7017-7036, 1967.

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

PINA-LUIS, G. et al. Morin functionalized Merrifield's resin: A new material for enrichment and sensing heavy metals. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 1, p. 61-68, 2012.

PRODROMIDIS, M. I.; VELTSISTAS, P. G.; KARAYANNIS, M. I. Electrochemical Study of Chemically Modified and Screen-Printed Graphite Electrodes with [SbVO(CHL)₂]Hex. Application for the Selective Determination of Sulfide. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 17, p. 3995-4002, 2000.

QUANG, D. T.; KIM, J. S. Fluoro- and Chromogenic Chemodosimeters for Heavy Metal Ion Detection in Solution and Biospecimens. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 10, p. 6280-6301, 2010.

RANKIN, J. M. et al. Solvatochromic sensor array for the identification of common organic solvents. **Analyst**, v. 140, n. 8, p. 2613-2617, 2015.

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

REICHARDT, C. Empirical Parameters of Solvent Polarity. In: (Ed.). **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. p.389-469.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Wiley, 2006.

REICHARDT, C. Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: some new findings. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1415, 2008.

SAMIEY, B.; CHENG, C.-H.; WU, J. Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 673, 2014.

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.

SHULGIN, I.; RUCKENSTEIN, E. Kirkwood–Buff Integrals in Aqueous Alcohol Systems: Aggregation, Correlation Volume, and Local Composition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 5, p. 872-877, 1999.

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.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of analytical chemistry**. 4ª edição. New York,: CBS College Publishing, 1982.

SLADKOVA, V. et al. Systematic solvate screening of trospium chloride: discovering hydrates of a long-established pharmaceutical. **CrystEngComm**, v. 17, n. 25, p. 4712-4721, 2015.

SMITH, W. E. Formylation of aromatic compounds with hexamethylenetetramine and trifluoroacetic acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 24, p. 3972-3973, 1972.

STOCK, R. I. **Síntese de (E)-4-(estiril(fenóis nitro-substituídos e aplicações como sondas na investigação de polaridade de solventes puros, de misturas binária de solventes e da micropolaridade de ciclodextrinas**. 2014. 120 páginas (Dissertação de Mestrado) Departamento de Química - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

STOCK, R. I. et al. Synthesis and Solvatochromism of Substituted 4-(Nitrostyryl)phenolate Dyes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 80, n. 16, p. 7971-7983, 2015.

TADA, E. B.; SILVA, P. L.; EL SEOUD, O. A. Thermo-solvatochromism of betaine dyes in aqueous alcohols: explicit consideration of the water–alcohol complex. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 691-699, 2003.

TAKAGI, K. et al. A New Three-Dimensional Cycloaddition Compound and Its Inclusion Complexes Formed by 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of p-Phenylenebis(3-sydnone) and N-Phenylmaleimide. 1992. 8414-8416.

TAN, C. et al. Recognition of H₂PO₄⁻ and Cu²⁺ in Water by Luminescent Terbium Silica Xerogel. **Journal of Fluorescence**, v. 21, n. 3, p. 1117-1122, 2011.

TOKAREV, A. et al. Synthesis and study of Prussian blue type nanoparticles in an alginate matrix. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 38, p. 20232-20242, 2012.

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.

TRESSAUD, A.; GUNTER, H. In: (Ed.). **Fluorine and Health**. Amsterdam: Elsevier, 2008. ISBN 978-0-444-53086-8.

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.

TURBIANI, F. R. B.; KIECKBUSCH, T. G.; GIMENES, M. L. Liberação de benzoato de cálcio de filmes de alginato de sódio reticulados com íons cálcio. **Polímeros**, v. 21, p. 175-181, 2011.

VOGEL, A. I.; TATCHELL, A. R.; FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**. Longman Scientific & Technical, 1996.

W.H.O. Guidelines for drinking-water quality. 1996. Disponível em: < http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/hydrogensulfide.pdf >. Acesso em: 11 jan 2018.

W.H.O. Guidelines for Drinking-water Quality. 2008. Disponível em: < http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf >. Acesso em: 11 jan. 2018.

WANG, J. et al. Highly selective fluorescence turn-on sensor for hydrogen sulfide and imaging in living cells. **Journal of Luminescence**, v. 139, p. 40-46, 2013.

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.

WANG, W. et al. Tree-shaped paper strip for semiquantitative colorimetric detection of protein with self-calibration. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 24, p. 3896-3899, 2010.

WINIARSKI, J. P. **Construção de Eletrodos com Nanopartículas de Ouro e Silsesquioxano Aplicados na Determinação de Sulfito**. 2017. 104 Dissertação de Mestrado Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

XIAO, K. et al. A colorimetric and fluorescent dual-channel cyanide ion probe using crosslinked polymer microspheres functionalized with protonated Brooker's merocyanine. **Dyes and Pigments**, v. 116, p. 82-88, 2015.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G. e HOLST, B. (Ed.). **Surface Science Techniques**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p.3-34.

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, 2009.

APÊNDICE

Tabela A1. Valores de $E_T(30)$ e parâmetros de KAT e de Catalán para os solventes utilizados no trabalho.

SOLVENTE	$E_T(30)^a$	α^b	β^b	$\pi^{*\,b}$	SA^c	SB^c	SP^c	SdP^c
Água	63,1	1,17	0,47	1,09	1,06	0,03	0,68	1,00
Etano-1,2-diol	56,3	0,90	0,52	0,92	0,72	0,53	0,78	0,91
Metanol	55,4	0,98	0,66	0,60	0,60	0,54	0,61	0,90
Etanol	51,9	0,86	0,75	0,54	0,40	0,66	0,63	0,78
1-Propanol	50,7	0,84	0,90	0,52	0,37	0,78	0,66	0,75
Álcool benzílico	50,4	0,60	0,52	0,98	0,41	0,46	0,86	0,79
1-Butanol	49,7	0,79	0,88	0,47	0,34	0,81	0,67	0,66
1-Pentanol	49,1	0,84	0,86	0,40	0,32	0,86	0,69	0,59
2-Propanol	48,4	0,76	0,84	0,48	0,28	0,83	0,63	0,81
1-Octanol	48,1	0,77	0,81	0,40	0,30	0,92	0,71	0,45
1-Decanol	47,7	0,70	0,82	0,45	0,26	0,91	0,72	0,38
2-Butanol	47,1	0,69	0,80	0,40	0,22	0,89	0,66	0,71
Acetonitrila	45,6	0,19	0,40	0,75	0,04	0,29	0,64	0,97
DMSO	45,1	0,0	0,76	1,00	0,07	0,65	0,83	1,00
2-Metil-2-propanol	43,7	0,42	0,93	0,41	0,14	0,93	0,63	0,73
DMF	43,2	0,0	0,69	0,88	0,03	0,61	0,76	0,98
DMA	42,9	0,0	0,76	0,88	0,03	0,65	0,76	0,99
Acetona	42,2	0,08	0,43	0,71	0,0	0,48	0,65	0,91
1-Metil-2-pirrolidona	42,2	0,0	0,77	0,92	0,02	0,61	0,81	0,96
1,2-Dicloroetano	41,3	0,0	0,0	0,81	0,03	0,13	0,77	0,74
Diclorometano	40,7	0,13	0,10	0,82	0,04	0,18	0,76	0,77
Acetofenona	40,6	0,04	0,49	0,90	0,04	0,37	0,85	0,81
Clorofórmio	39,1	0,20	0,10	0,58	0,05	0,07	0,78	0,61
1,2-Dimetoxietano	38,2	0,0	0,41	0,53	0,01	0,64	0,68	0,62
Acetato de etila	38,1	0,0	0,45	0,55	0,0	0,54	0,66	0,60
THF	37,4	0,0	0,55	0,58	0,0	0,59	0,71	0,63
Éter dietílico	34,5	0,0	0,47	0,27	0,0	0,56	0,62	0,38
Tolueno	33,9	0,0	0,11	0,54	0,0	0,13	0,78	0,28
n-Heptano	31,1	0,0	0,0	-0,08	0,0	0,08	0,64	0,0
n-Hexano	31,0	0,0	0,0	-0,04	0,0	0,06	0,62	0,0
Ciclo-hexano	30,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,07	0,68	0,0

^a $E_T(30)$ em kcal mol⁻¹. (Reichardt, 1994)

^b (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993)

^c Catalán, 2009

Tabela A2. Influência dos coeficientes a, b, s e d usando a estratégia multiparamétrica de Catalán.

	E_{T0}	a	b	s	d	r	SD
7b	66,65±3,04	14,24±1,20	-4,65±1,02	-9,14±4,21	-9,15±1,19	0,95	1,49
	72,95±7,83	-	-4,69±2,67	-18,85±10,80	-4,00±2,90	0,54	3,90
	61,35±3,80	14,26±1,62	-	-3,80±5,46	-10,47±1,56	0,90	2,02
	60,31±0,91	14,75±1,26	-4,03±1,05	-	-9,96±1,21	0,94	1,60
	69,30±5,59	10,88±2,06	-6,56±1,83	-19,35±7,39	-	0,80	2,76
9b	68,60±1,46	16,58±0,78	-4,88±0,59	-14,14±2,08	-7,86±0,57	0,98	0,74
	69,24±6,24	-	-0,55±2,38	-16,03±8,86	-6,33±2,42	0,64	3,18
	63,85±2,53	14,36±1,39	-	-8,85±3,73	-9,72±0,99	0,94	1,40
	58,97±0,61	16,81±1,30	-3,63±0,93	-	-9,52±0,86	0,95	1,23
	73,98±4,05	15,21±2,23	-8,12±1,56	-26,33±5,40	-	0,86	2,14
10b	56,20±1,11	15,63±0,45	-3,31±0,39	-9,89±1,59	-7,32±0,43	0,99	0,58
	63,98±7,32	-	-3,66±2,60	-21,72±10,41	-1,82±2,70	0,49	3,88
	52,83±2,00	15,73±0,87	-	-6,36±2,94	-8,59±0,78	0,97	1,11
	49,49±0,44	16,24±0,68	-2,68±0,58	-	-8,41±0,61	0,98	0,90
	60,65±3,68	12,81±1,43	-5,55±1,24	-20,74±4,93	-	0,90	1,96
11b	73,02±3,08	13,62±1,20	-3,06±1,04	-9,85±4,28	-8,36±1,21	0,94	1,52
	78,50±7,51	-	-3,23±2,56	-18,43±10,38	-3,40±2,77	0,48	3,47
	69,50±3,25	13,67±1,34	-	-6,28±4,69	-9,24±1,34	0,91	1,74
	66,20±0,93	14,11±1,28	-2,38±1,08	-	-9,23±1,24	0,92	1,64
	75,38±5,20	10,58±1,90	-4,85±1,71	-19,08±6,90	-	0,80	2,58
12b	65,48±2,94	17,25±1,15	-2,23±0,99	-13,54±4,07	-6,97±1,15	0,96	1,44
	72,40±9,18	-	-2,45±3,13	-24,40±12,68	-0,68±3,39	0,39	4,57
	62,90±2,92	17,29±1,24	-	-10,94±4,21	-7,61±1,20	0,95	1,56
	56,10±0,97	17,92±1,34	-1,30±1,12	-	-8,16±1,29	0,94	1,71
	67,44±4,55	14,72±1,66	-3,72±1,50	-21,23±6,04	-	0,89	2,25
13b	66,44±2,96	15,94±1,16	-3,24±1,00	-10,84±4,11	-10,17±1,16	0,96	1,46
	72,84±8,56	-	-3,45±2,92	-20,88±11,83	-4,35±3,16	0,49	4,27
	62,69±3,21	16,00±3,21	-	-7,05±4,64	-11,10±1,32	0,94	1,72
	58,93±0,92	16,48±1,27	-2,50±1,06	-	-11,12±1,23	0,94	1,62
	69,30±5,92	12,25±2,16	-5,42±1,94	-22,05±7,85	-	0,80	2,93

Tabela A3. Influência dos coeficientes a, b e s usando a estratégia multiparamétrica de KAT.

	E_{T0}	a	b	s	r	SD
7b	58,86±0,84	11,25±0,87	-11,60±1,17	-4,31±1,04	0,94	1,53
	58,79±2,30	-	-3,27±2,69	-4,31±2,88	0,37	4,20
	54,94±1,62	6,47±1,61	-	-5,03±2,30	0,67	3,37
	56,45±0,76	11,25±1,12	-11,94±1,50	-	0,90	1,96
9b	57,98±0,53	9,57±0,76	-8,51±0,90	-5,62±0,77	0,96	1,13
	58,53±1,40	-	-1,30±1,84	-8,09±1,98	0,66	2,99
	56,41±1,05	4,99±1,23	-	-8,21±1,52	0,80	2,36
	55,55±0,70	11,06±1,17	-10,87±1,42	-	0,88	1,92
10b	48,09±0,85	10,67±1,04	-8,48±1,34	-3,26±1,16	0,90	1,84
	48,13±1,88	-	-1,16±2,48	-3,77±2,54	0,31	4,05
	45,82±1,22	7,13±1,38	-	-4,89±1,77	0,74	2,88
	46,57±0,73	10,98±1,10	-9,39±1,44	-	0,88	2,04
11b	62,70±0,64	10,87±0,99	-10,07±1,28	0,01±0,03	0,92	1,67
	62,34±1,25	-	-2,17±2,51	0,11±0,07	0,33	3,96
	58,92±0,78	6,51±1,50	-	0,04±0,05	0,68	3,05
	62,72±0,63	11,01±0,93	-10,13±1,25	-	0,92	1,64
12b	53,41±0,73	12,61±1,12	-9,08±1,45	0,03±0,03	0,92	1,89
	52,99±1,76	-	0,08±2,90	0,14±0,08	0,34	4,57
	50,00±0,76	8,68±1,46	-	0,05±0,05	0,79	2,97
	53,46±0,73	12,93±1,07	-9,22±1,44	-	0,92	1,89
13b	54,68±0,81	12,36±1,25	-11,31±1,62	0,01±0,04	0,90	2,11
	54,27±1,77	-	-2,34±2,91	0,11±0,08	0,30	5,59
	50,43±0,91	7,45±1,74	-	0,03±0,06	0,67	3,56
	54,69±0,80	12,40±1,17	-11,33±1,58	-	0,82	2,07
14b	45,00±0,81	11,29±1,04	-8,87±1,50	0,03±0,03	0,92	1,76
	45,16±1,99	-	0,76±3,15	0,13±0,07	0,34	4,33
	42,33±0,71	8,62±1,31	-	0,05±0,05	0,83	2,59
	45,76±0,84	11,71±1,03	-7,92±1,55	-	0,92	1,82

Figura A1. Espectro de IV do composto **7a**, em pastilha de KBr.

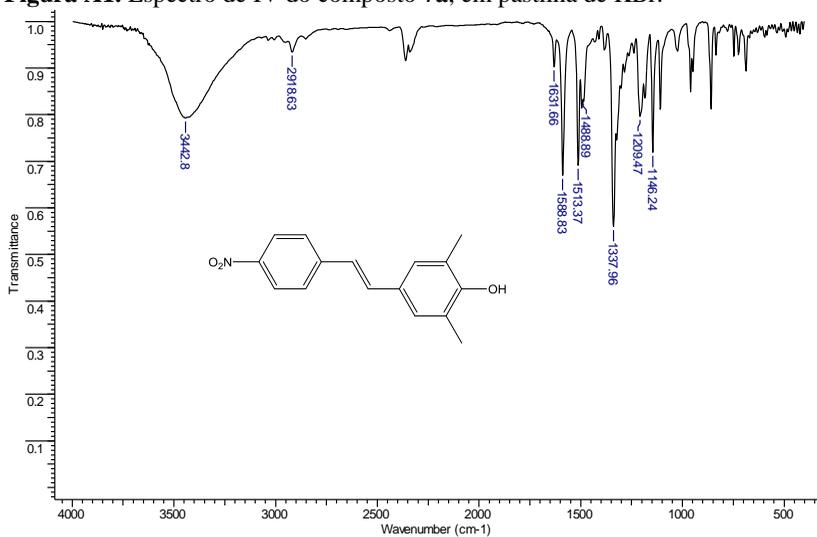


Figura A2. Espectro de RMN de ¹H (acetona-d₆, 200 MHz) do composto **7a**.

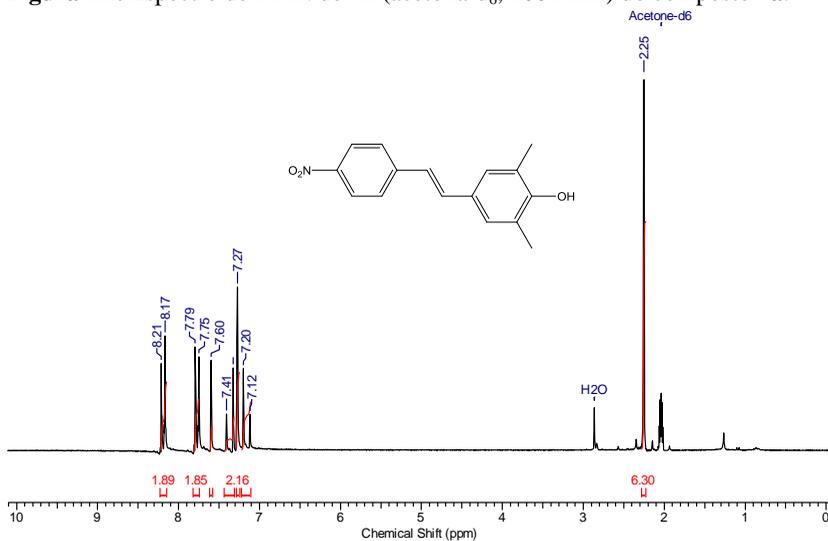


Figura A3. Espectro de massa de alta resolução do composto **7a**, utilizando fonte ESI(-).

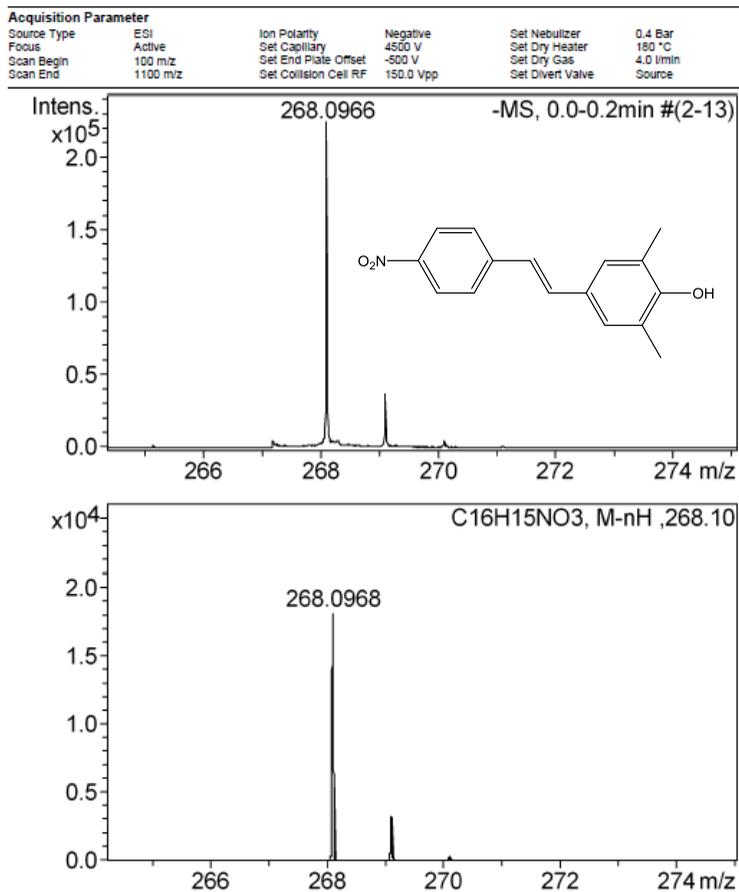


Figura A4. Espectro de IV do composto **9a**, em pastilha de KBr.

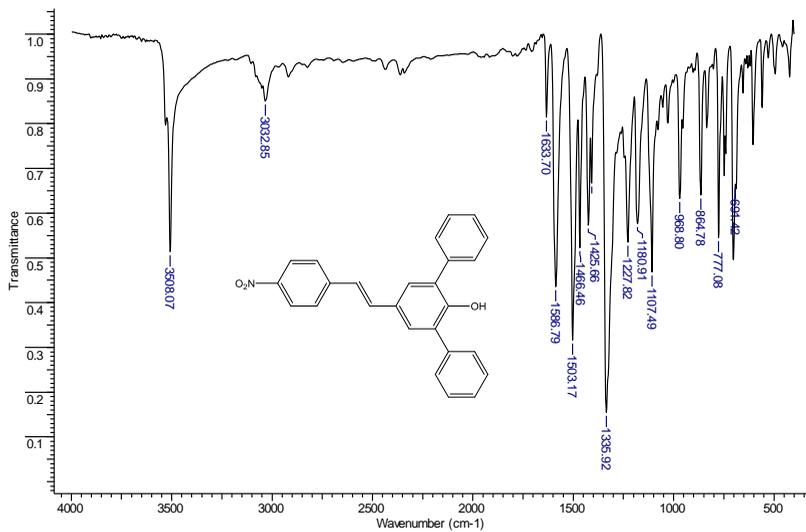


Figura A5. Espectro de RMN de ¹³C (acetona-d₆, 100 MHz) do composto **9a**.

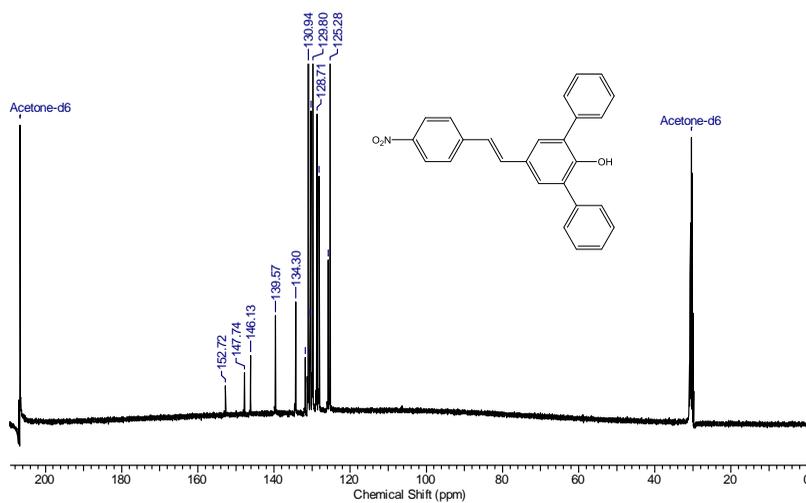


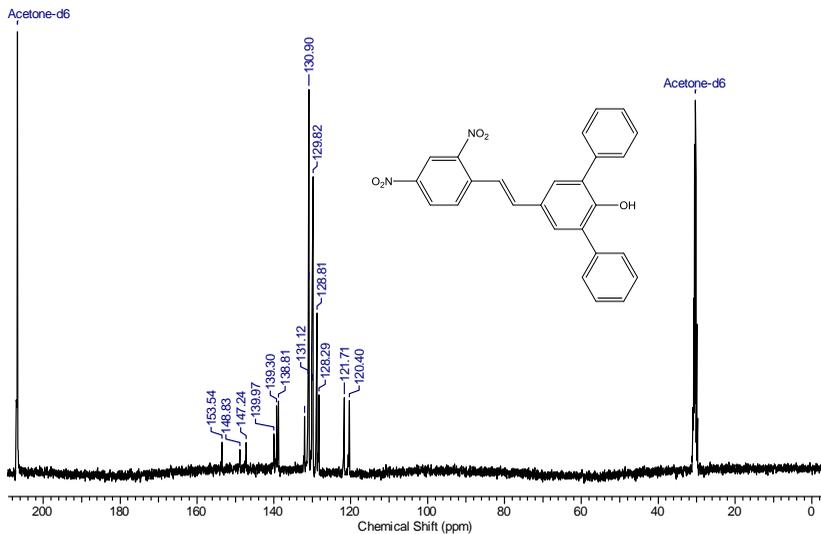
Figura A8. Espectro de RMN de ^{13}C (acetona- d_6 , 100 MHz) do composto **10a**.

Figura A9. Espectro de massa de alta resolução do composto **10a**, utilizando fonte APPI ($^+$).

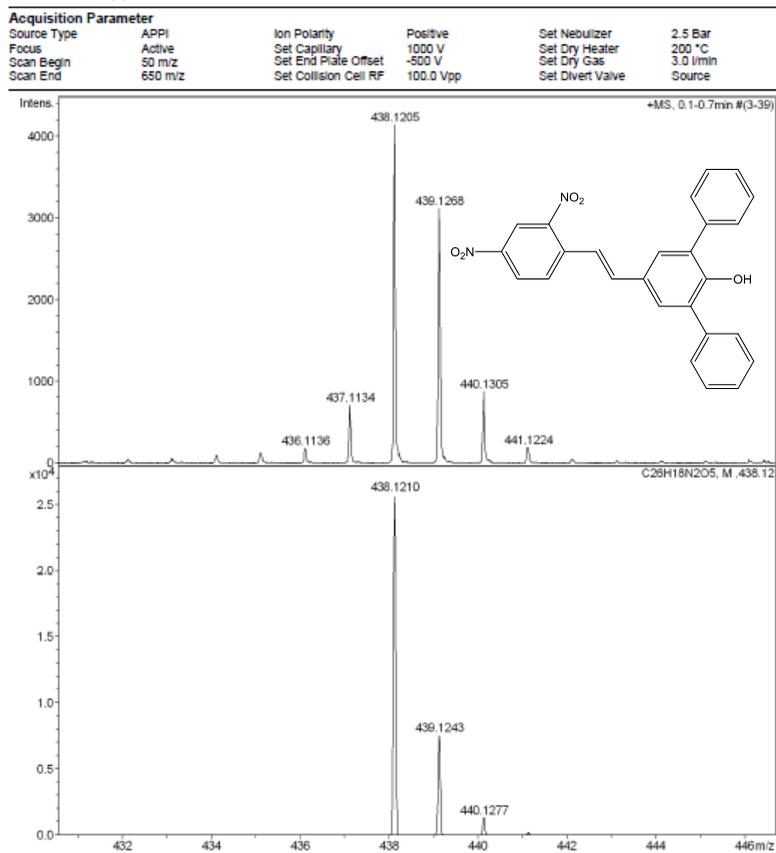


Figura A10. Espectro de IV do composto **11a**, em pastilha de KBr.

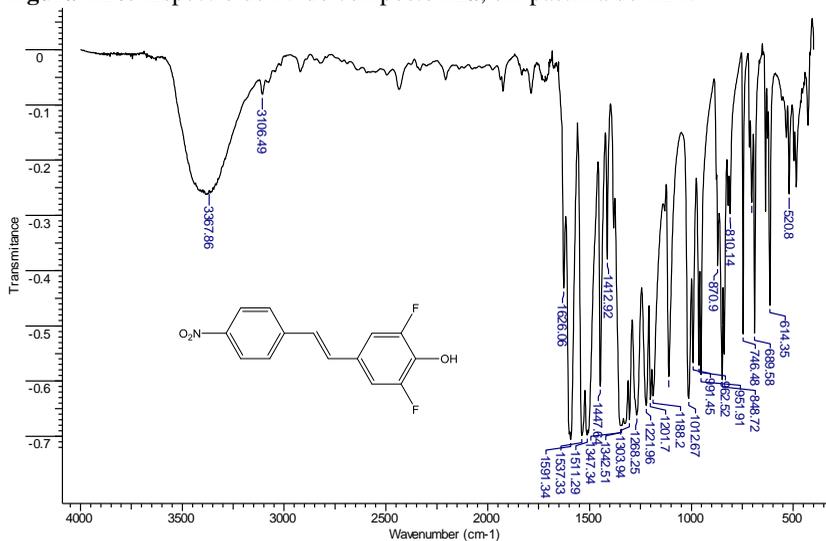


Figura A11. Espectro de RMN de ^{13}C (acetona- d_6 , 100 MHz) do composto **11a**.

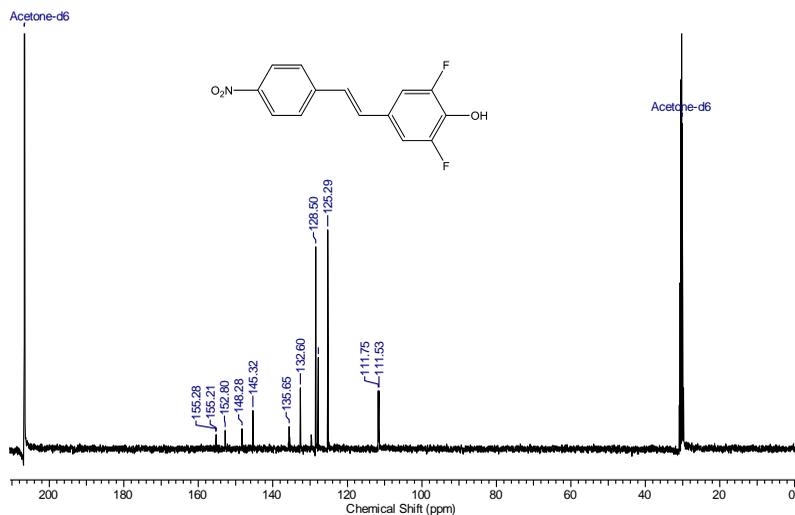


Figura A12. Espectro de IV do composto **12a**, em pastilha de KBr.

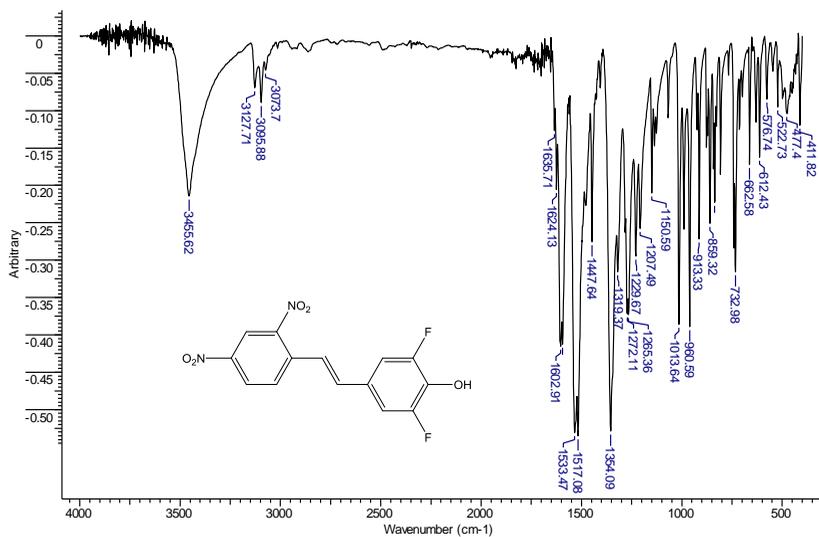


Figura A13. Espectro de RMN de ^{13}C (acetona- d_6 , 100 MHz) do composto **12a**.

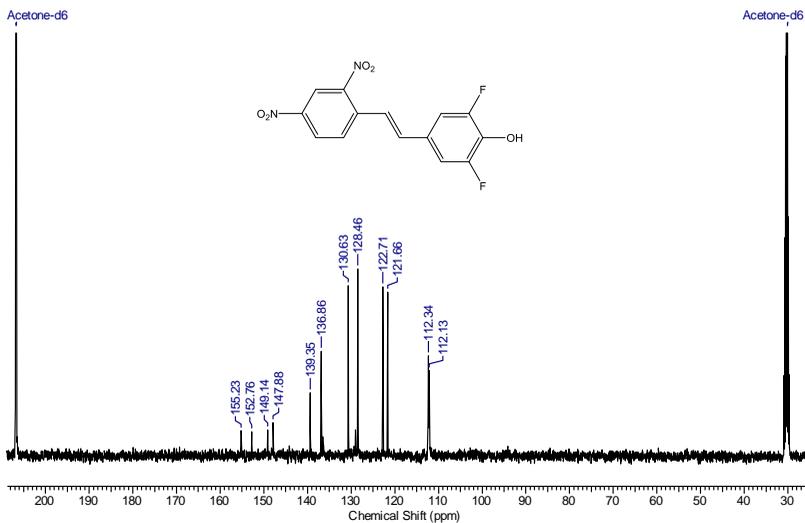


Figura A14. Espectro de IV do composto **13a**, em pastilha de KBr.

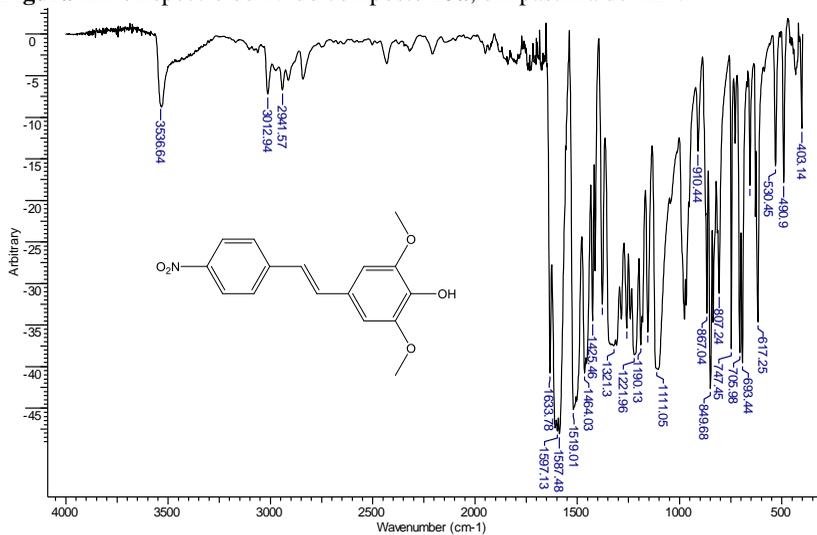


Figura A15. Espectro de RMN de ^1H (acetona- d_6 , 400 MHz) do composto **13a**.

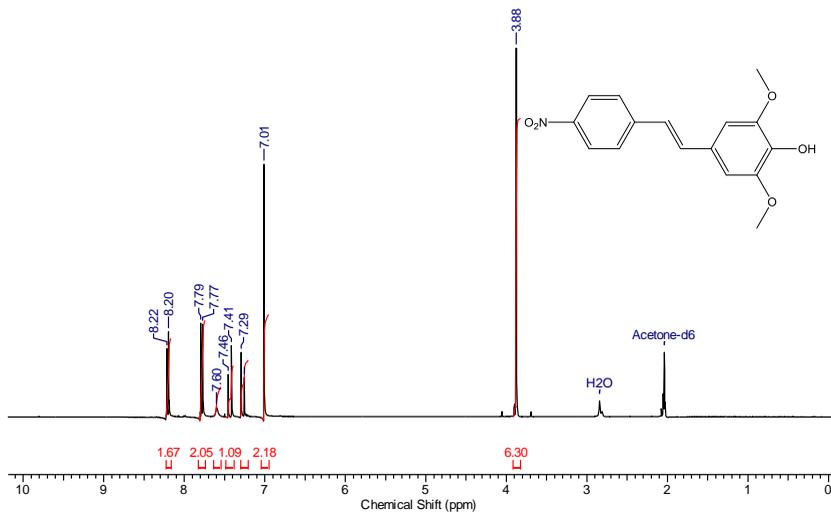


Figura A16. Espectro de IV do composto **14a**, em pastilha de KBr.

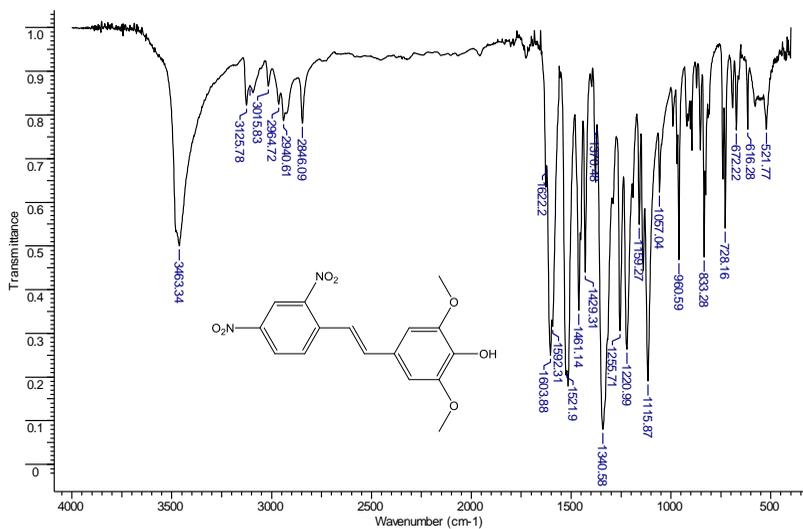


Figura A17. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) do composto **14a**.

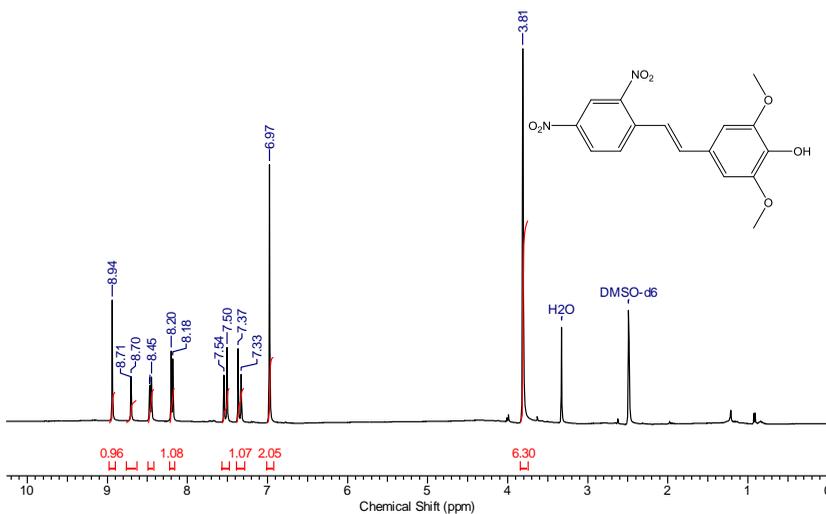


Figura A18. Espectro de IV do composto **15**, em pastilha de KBr.

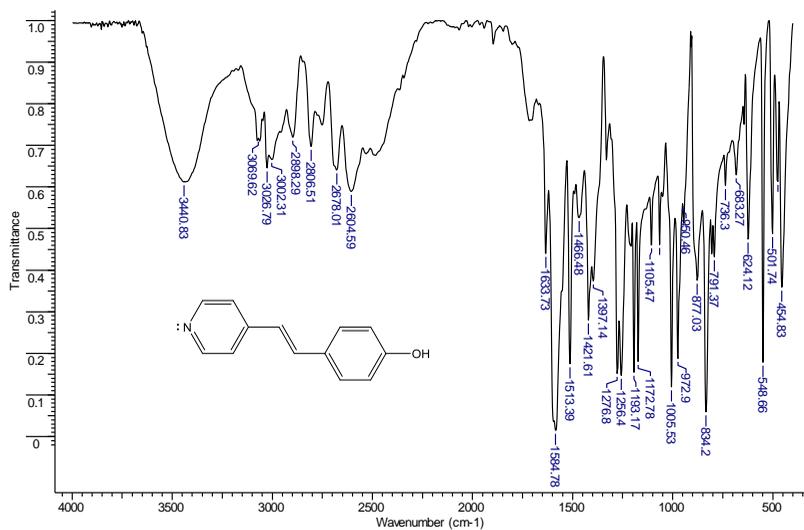


Figura A19. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) do composto **15**.

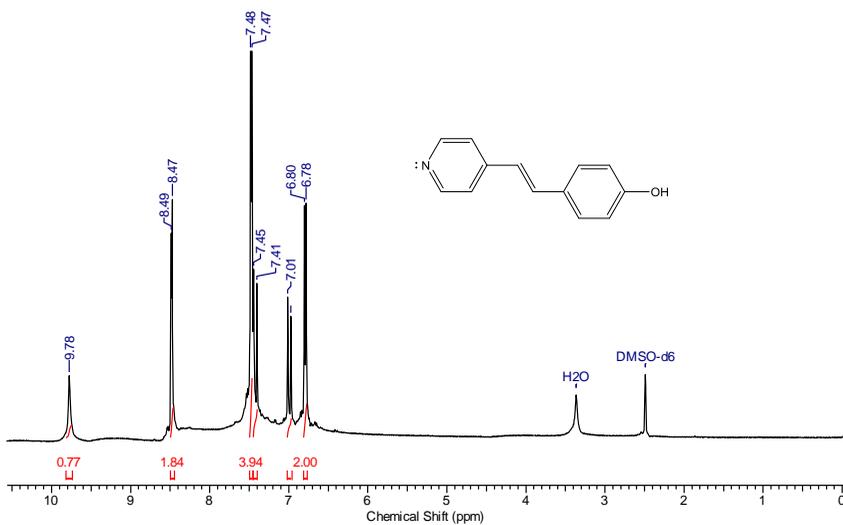


Figura A20. Espectro de IV do composto **16**, em pastilha de KBr.

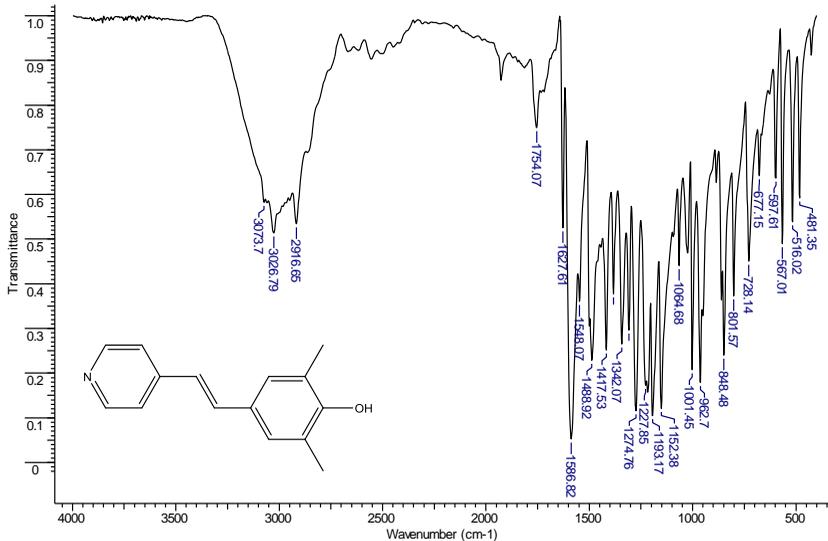


Figura A21. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆, 200 MHz) do composto **16**.

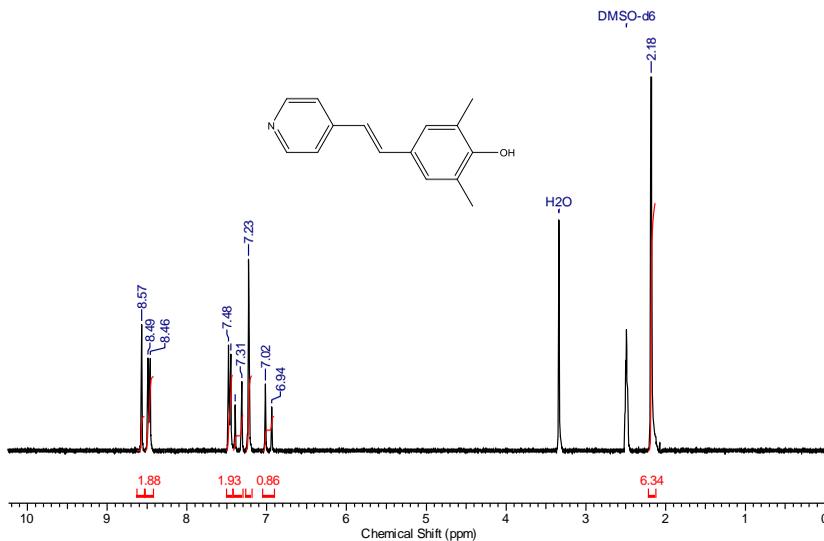


Figura A22. Espectro de IV do composto **17**, em pastilha de KBr.

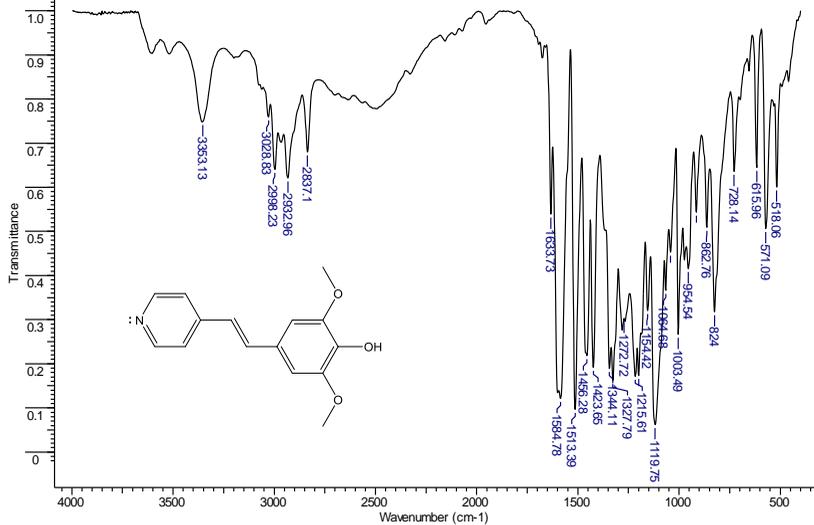


Figura A23. Espectro de RMN de ¹H (acetona-d₆, 200 MHz) do composto **17**.

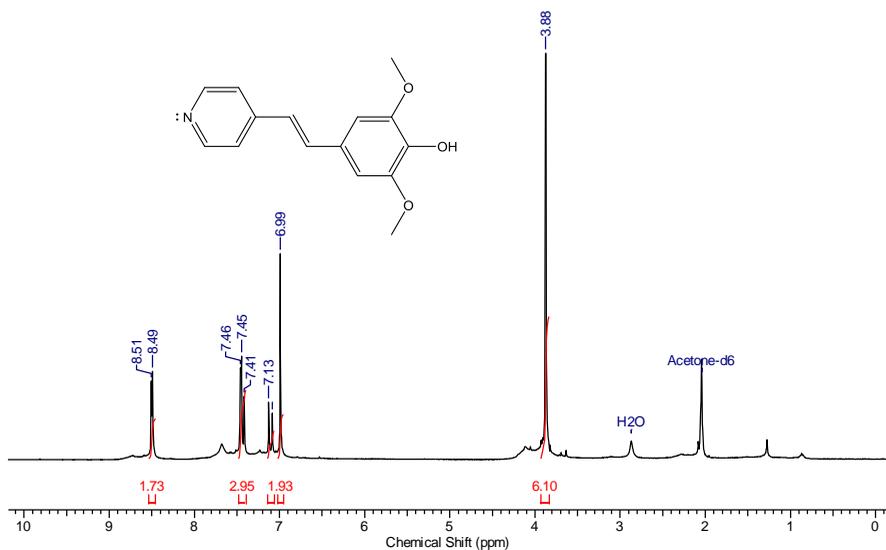


Figura A24. Espectro de IV do composto **18**, em pastilha de KBr.

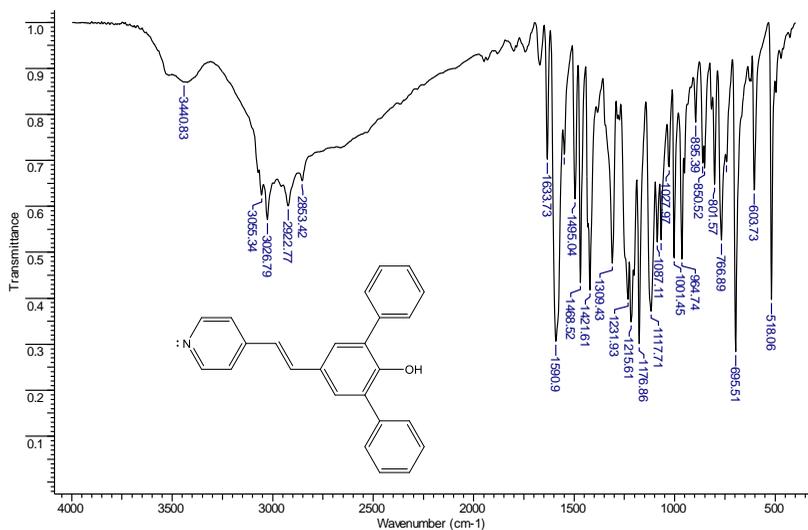


Figura A25. Espectro de RMN de ¹³C (DMSO-d₆, 100 MHz) do composto **18**.

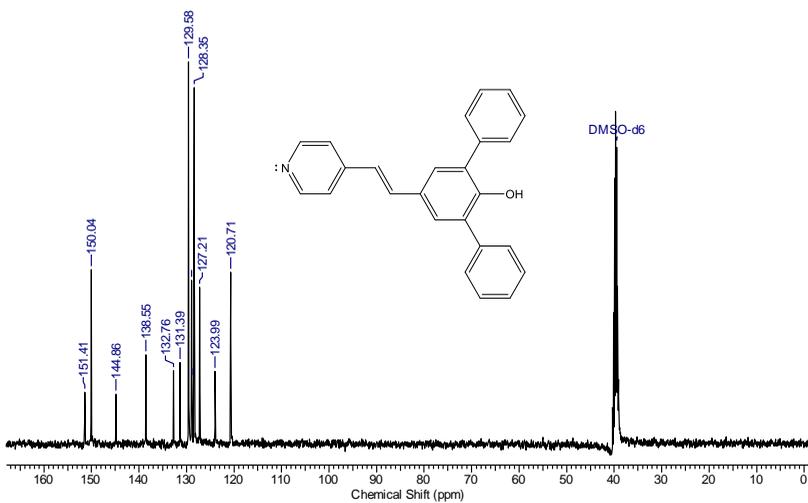


Figura A26. Espectro de IV do composto **19**, em pastilha de KBr.

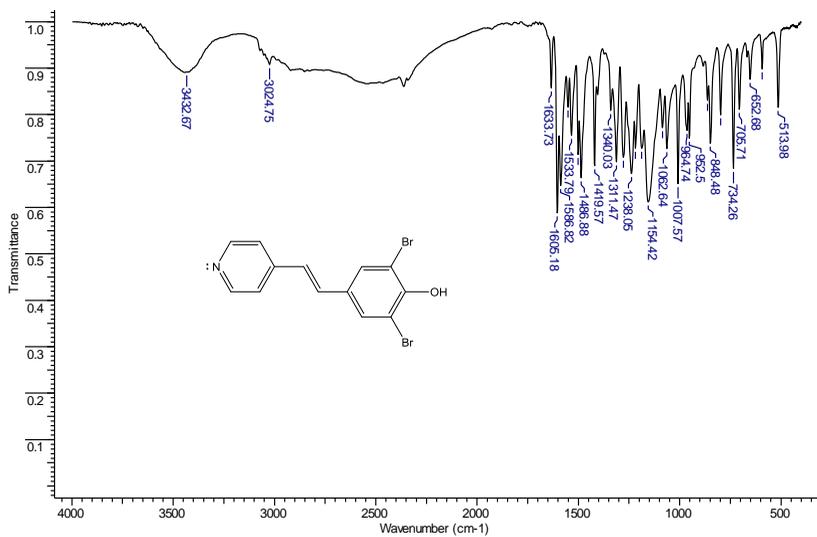


Figura A27. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) do composto **19**.

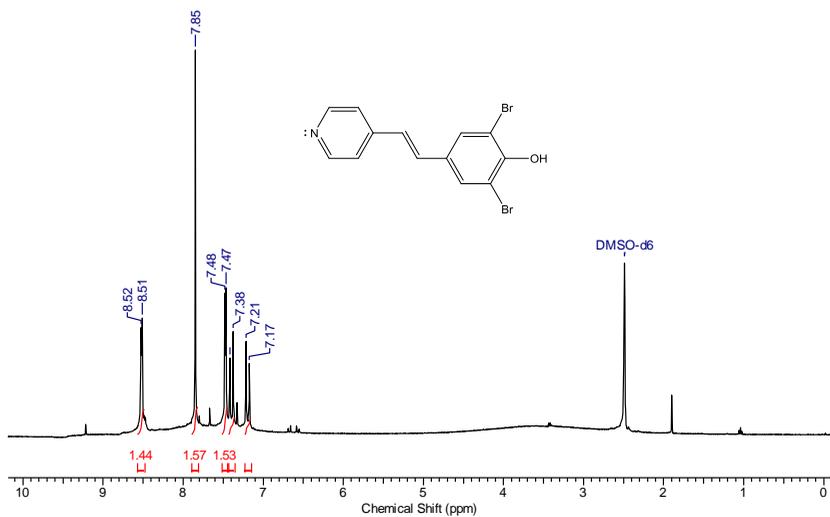


Figura A28. Soluções (A) e respectivos espectros de UV-vis (B) do corante **9b** em etano-1,2-diol (a), DMA (b), acetato de etila (c) e tolueno (d).

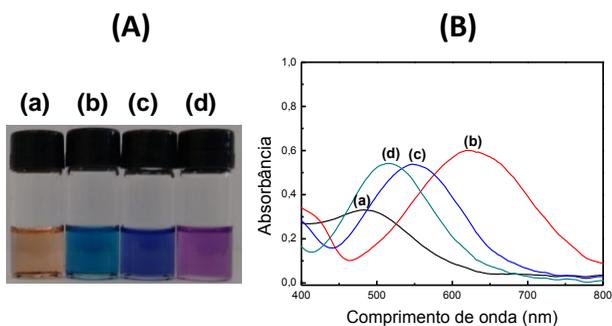


Figura A29. Soluções (A) e respectivos espectros de UV-vis (B) do corante **10b** em etano-1,2-diol (a), DMA (b), acetato de etila (c) e tolueno (d).

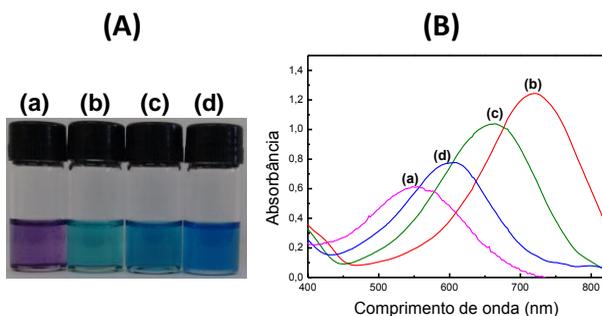


Figura A30. Soluções (A) e respectivos espectros de UV-vis (B) do corante **11b** em água (a), 1-propanol (b), acetonitrila (c) e DMF (d).

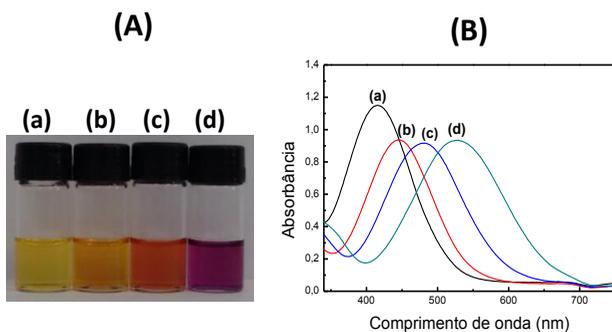


Figura A31. Soluções (A) e respectivos espectros de UV-vis (B) do corante **12b** em água (a), 1-propanol (b), acetonitrila (c) e DMF (d).

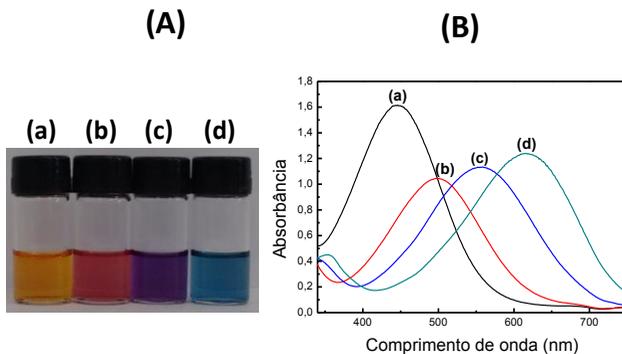


Figura A32. Soluções (A) e respectivos espectros de UV-vis (B) do corante **13b** em água (a), 1-propanol (b), acetonitrila (c) e DMF (d).

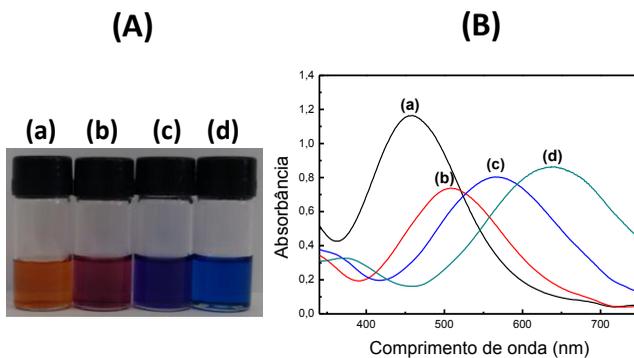


Figura A33. Soluções (A) e respectivos espectros de UV-vis (B) do corante **14b** em água (a), 1-propanol (b), acetonitrila (c) e DMF (d).

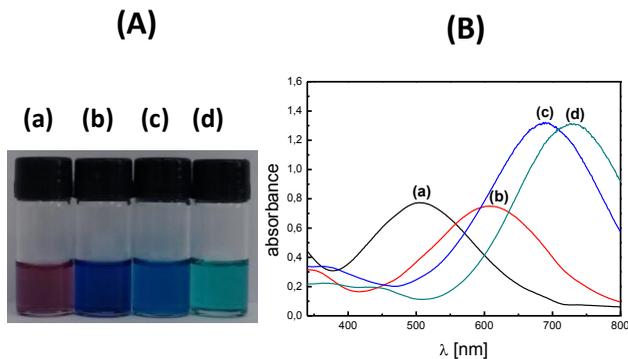


Figura A34. Gráficos de $E_T(\text{corante})$ em função de $E_T(30)$ dos corantes **7b**, **10b**, **11b**, **13b** e **14b**.

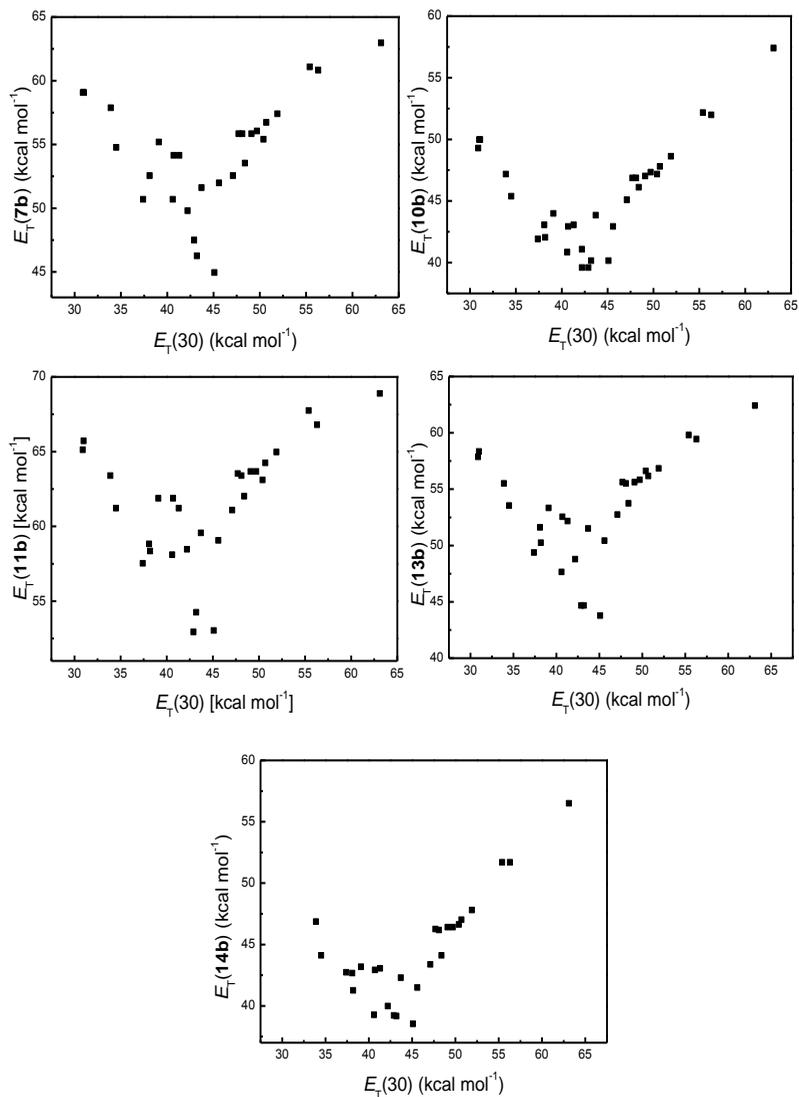


Figura A35. Gráfico de absorvância em função da concentração do corante **7b** em etanol (A) e acetonitrila (B).

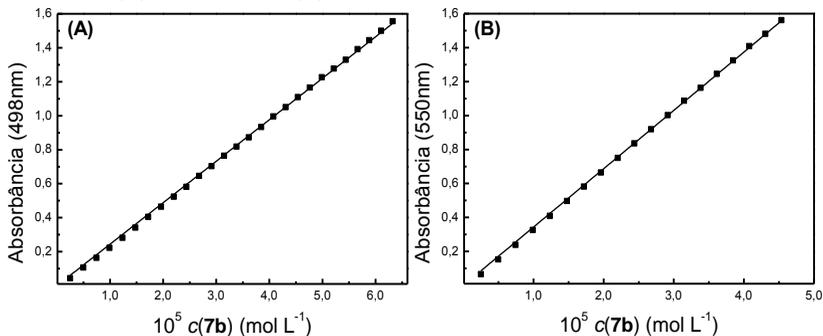


Figura A36. Gráfico de absorvância em função da concentração do corante **9b** em etanol (A) e acetato de etila (B).

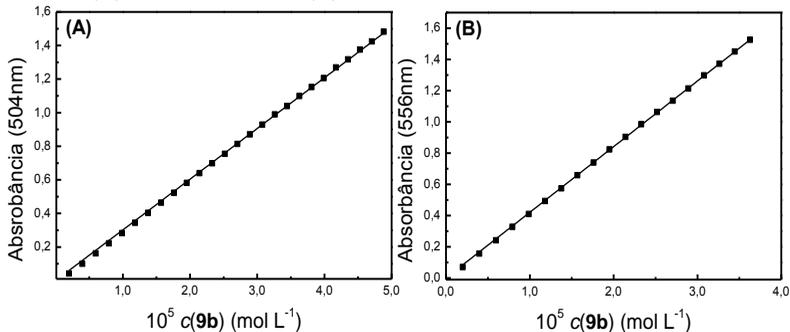


Figura A37. Gráfico de absorvância em função da concentração do corante **10b** em acetonitrila (A) e acetato de etila (B).

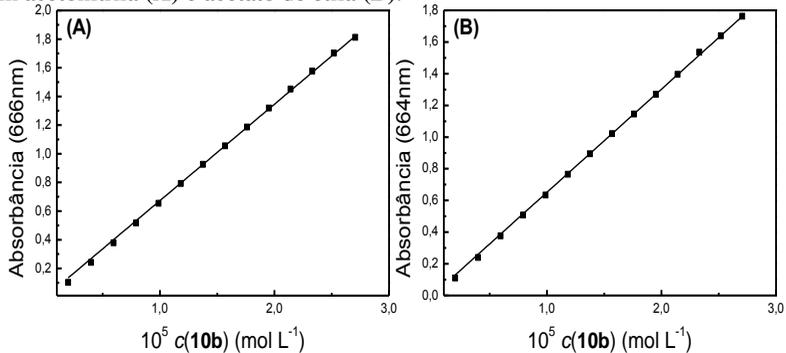


Figura A38. Gráfico de absorvância em função da concentração do corante **11b** em etanol (A) e DME (B).

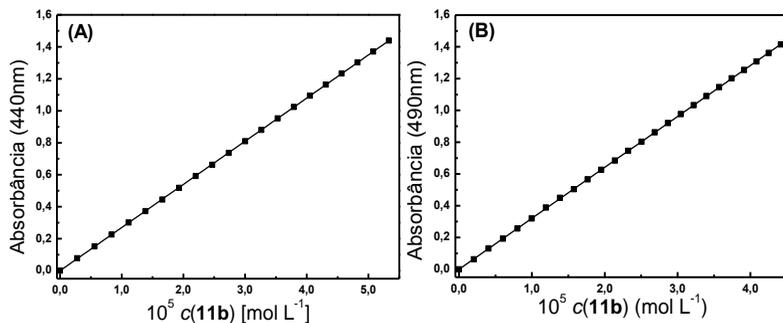


Figura A39. Gráfico de absorvância em função da concentração do corante **12b** em etanol (A) e acetato de etila (B).

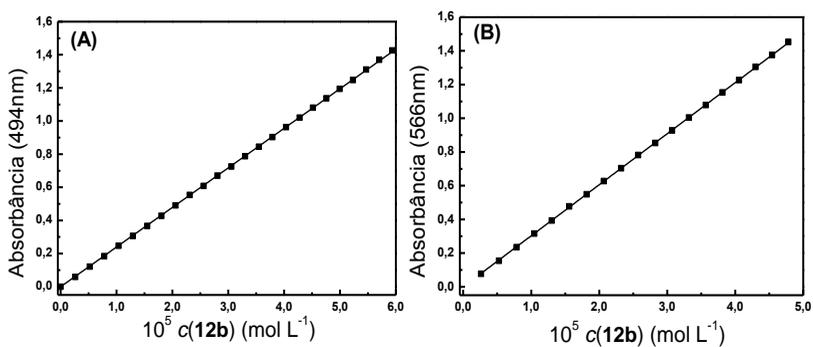


Figura A40. Gráfico de absorvância em função da concentração do corante **13b** em metanol.

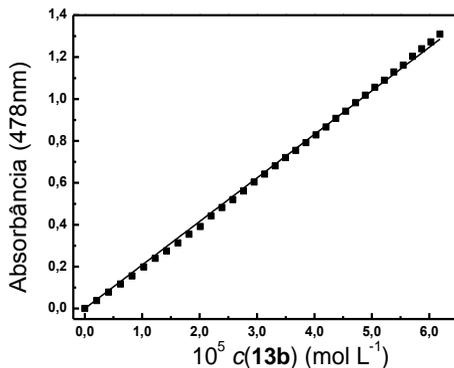


Figura A41. Gráfico de absorvância em função da concentração do corante **14b** em metanol (A) e DME (B).

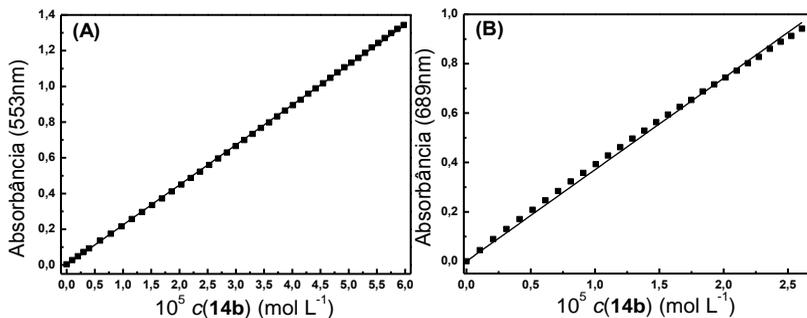


Figura A42. Espectro de UV-vis do composto **7b** em etanol (A) e acetonitrila (B) nas temperaturas de 25 °C e 50 °C.

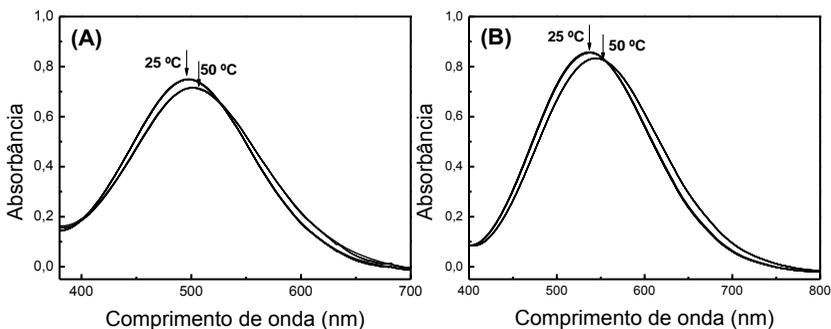


Figura A43. Espectro de UV-vis do composto **10b** em etanol nas temperaturas de 25 °C e 50 °C.

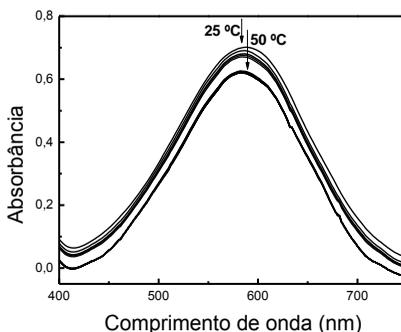


Figura A44. Gráficos dos valores de $E_T(\text{corante})$ em função dos valores de $E_T(\mathbf{1b})$ dos corantes **2b-9b**.

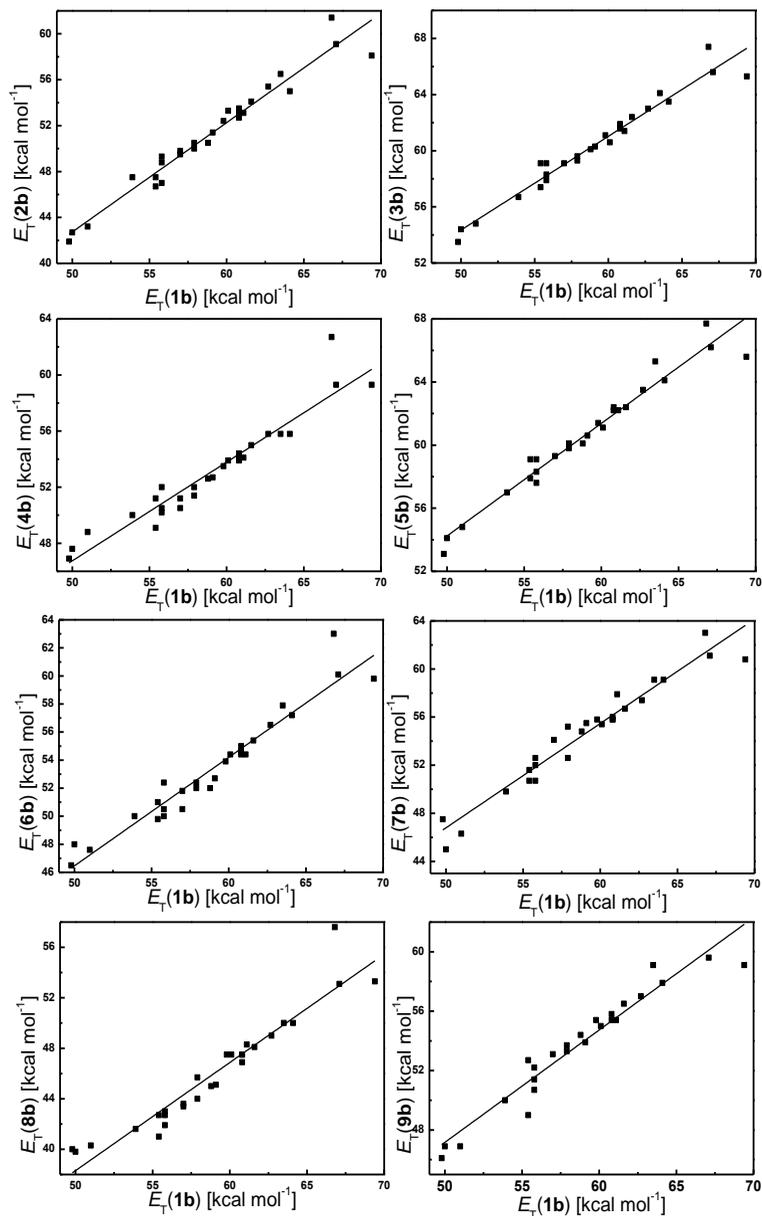


Figura A45. Gráficos dos valores de $E_T(\text{corante})$ em função dos valores de $E_T(\mathbf{1b})$ dos corantes **10b** e **12b-14b**.

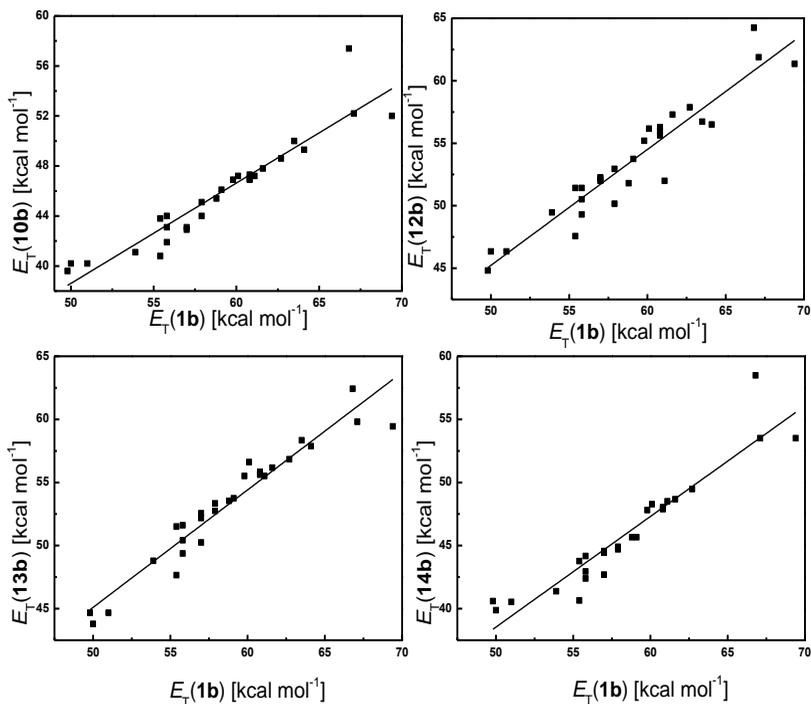


Figura A46. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de **15** e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando valores de absorvância em 330 nm. O ajuste linear dos dados experimentais proporcionou a equação: $\text{Absorvância} = 14403,3 c(\mathbf{15}) + 0,066$.

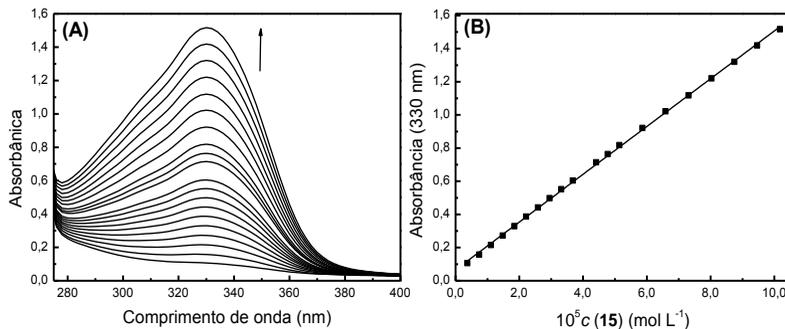


Figura A47. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de **17** e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando valores de absorbância em 342 nm. O ajuste linear dos dados experimentais proporcionou a equação: Absorbância = $25855,0 c(17) + 0,083$.

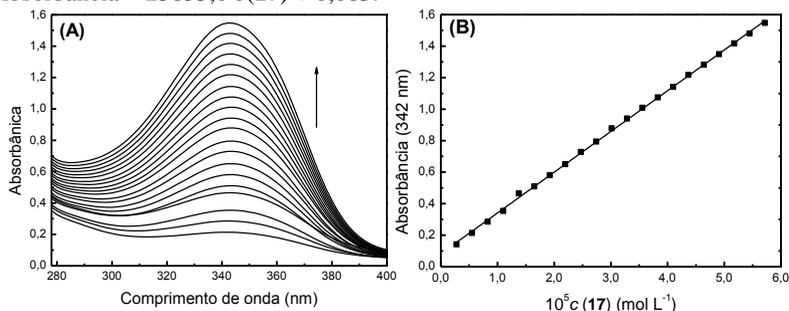


Figura A48. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de **18** e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando valores de absorbância em 324 nm. O ajuste linear dos dados experimentais proporcionou a equação: Absorbância = $26778,2 c(18) + 0,074$.

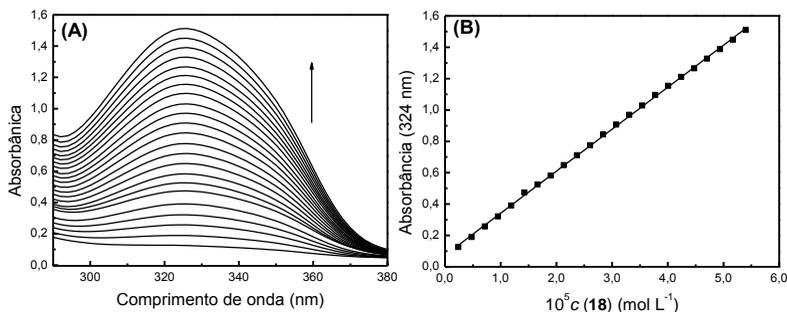


Figura A49. (A) Espectros de UV-vis em diferentes concentrações de **19** e (B) curva de calibração correspondente obtida utilizando valores de absorbância em 314 nm. O ajuste linear dos dados experimentais proporcionou a equação: Absorbância = $23984,9 c(19) + 0,032$.

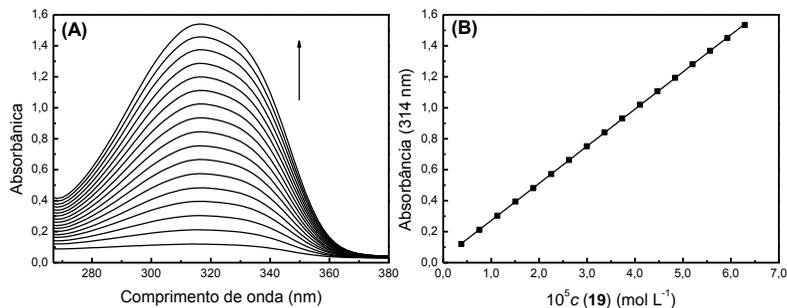


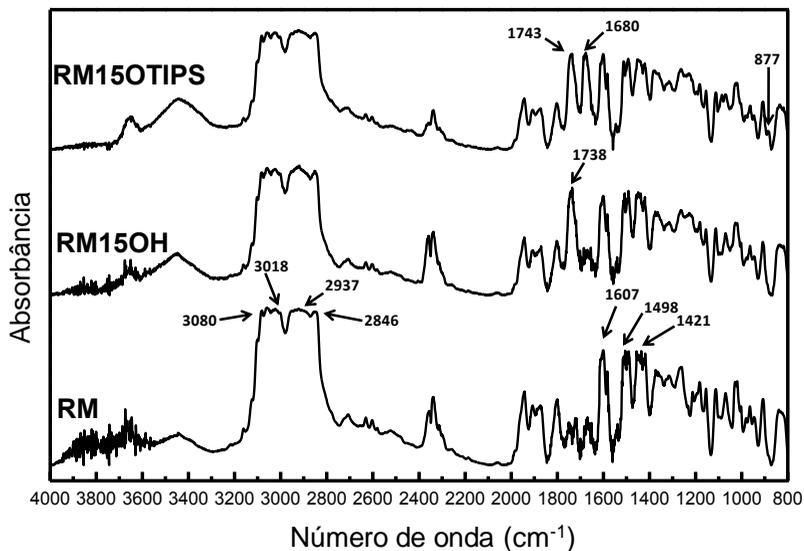
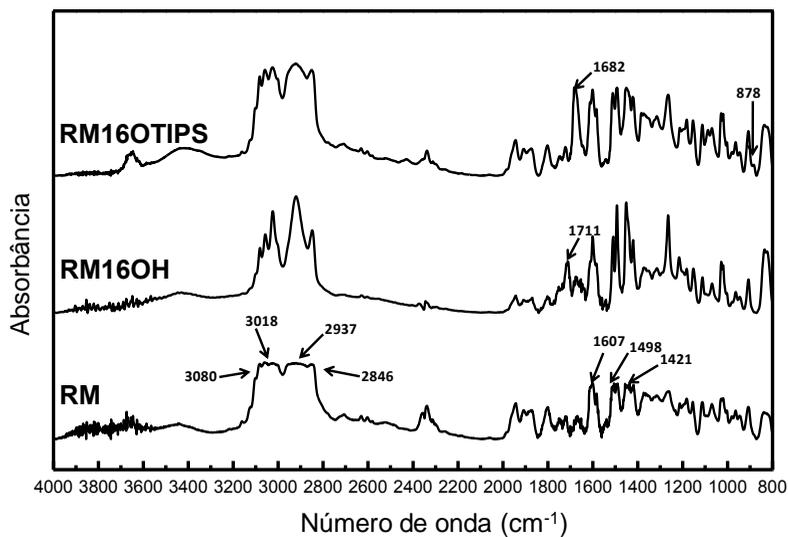
Figura A50. Espectros de IV de **RM, RM15OH e RM15OTIPS.****Figura A51.** Espectros de IV de **RM, RM16OH e RM16OTIPS.**

Figura A52. Espectros de IV de RM, RM17OH e RM17OTIPS.

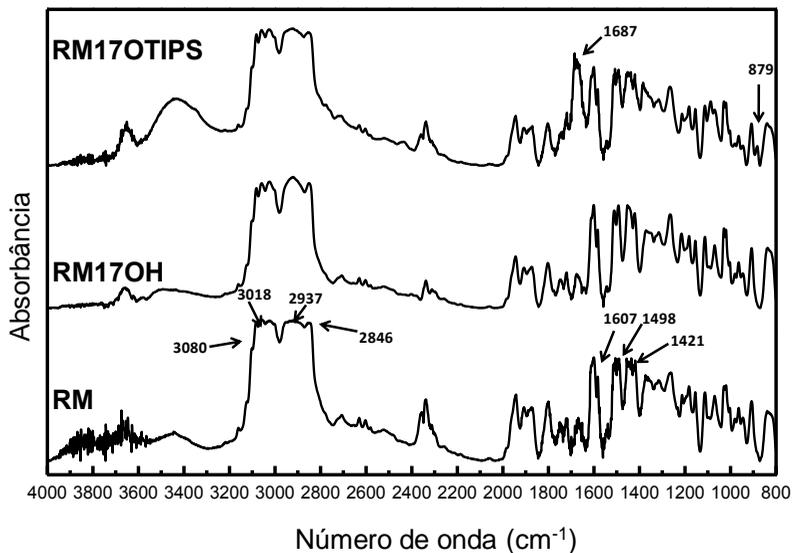


Figura A53. Espectros de IV de RM, RM19OH e RM19OTIPS.

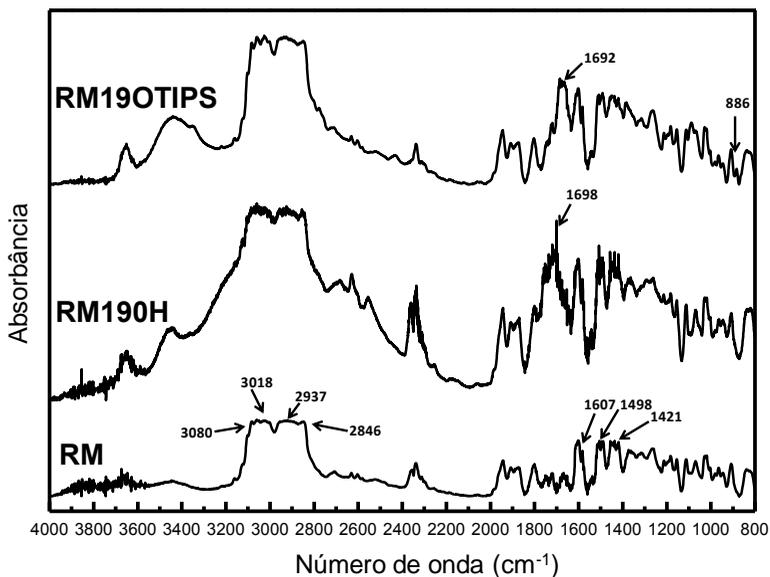


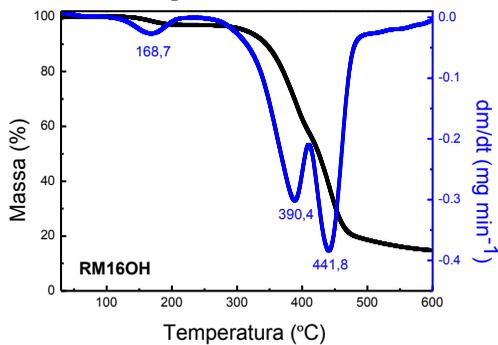
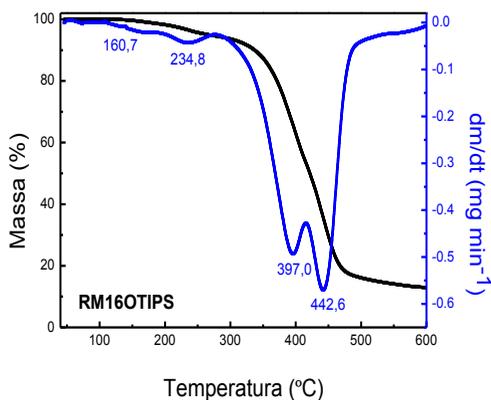
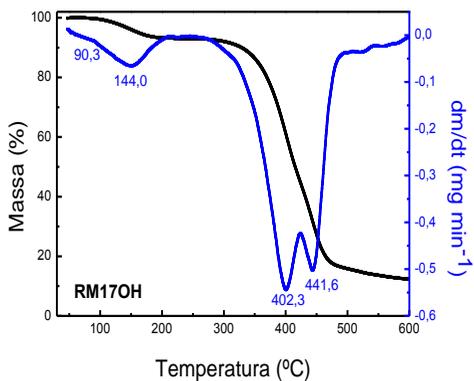
Figura A54. Curvas de TG e DTG para **RM16OH**.**Figura A55.** Curvas de TG e DTG para **RM16OTIPS**.**Figura A56.** Curvas de TG e DTG para **RM17OH**.

Figura A57. Curvas de TG e DTG para **RM17OTIPS**.

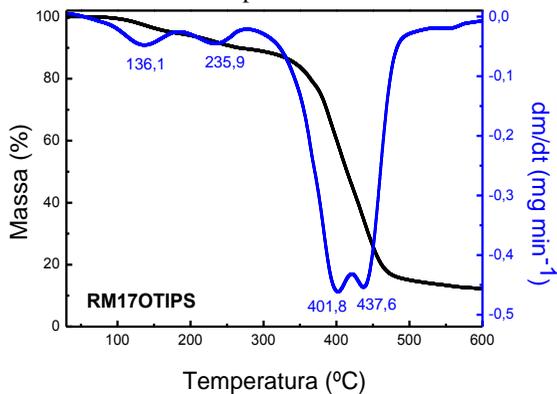


Figura A58. Curvas de TG e DTG para **RM18OH**.

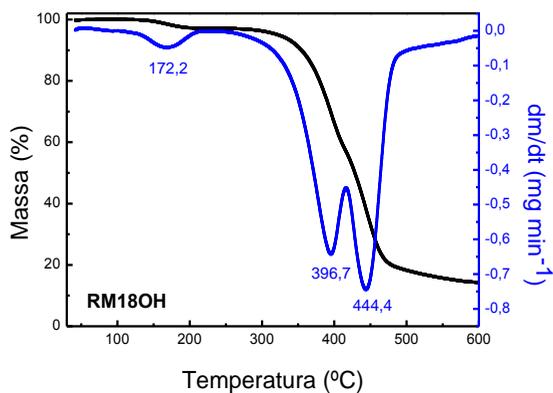


Figura A59. Curvas de TG e DTG para **RM18OTIPS**.

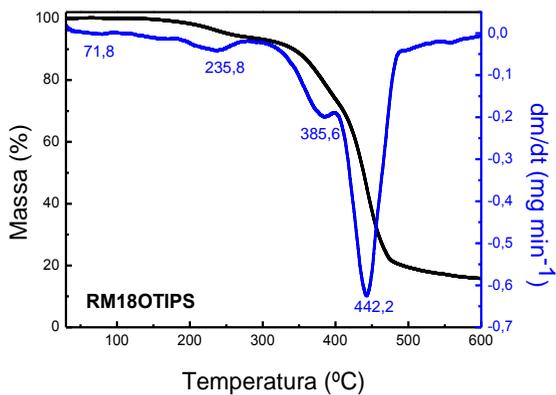


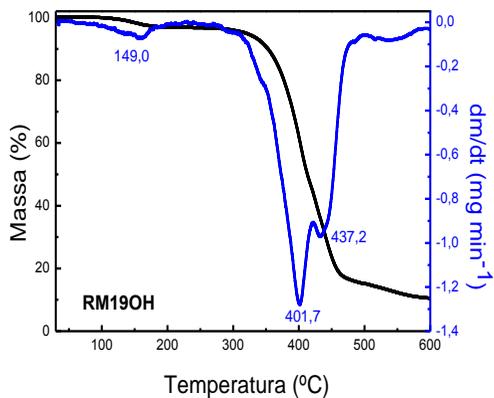
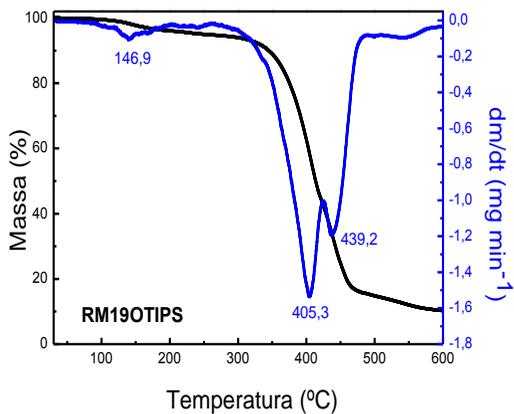
Figura A60. Curvas de TG e DTG para **RM19OH**.**Figura A61.** Curvas de TG e DTG para **RM19OTIPS**.

Figura A62. Micrografias de MEV de **RM15OH (A)** e **RM15OTIPS (B)**.

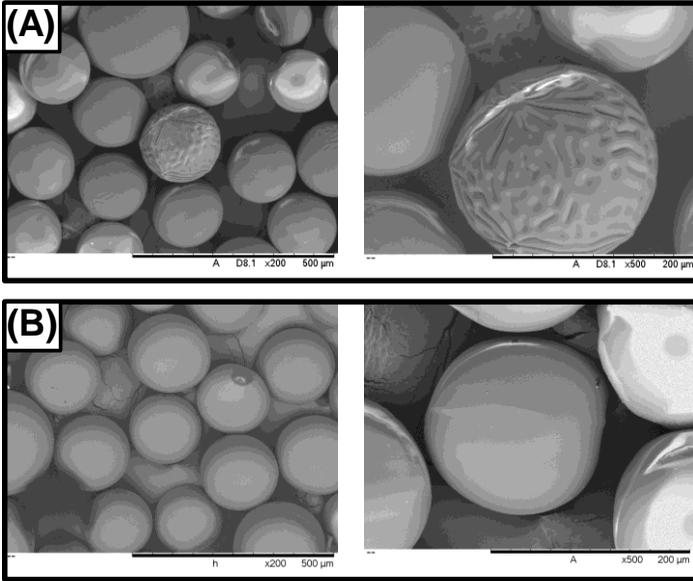


Figura A63. Micrografias de MEV de **RM16OH (A)** e **RM16OTIPS (B)**.

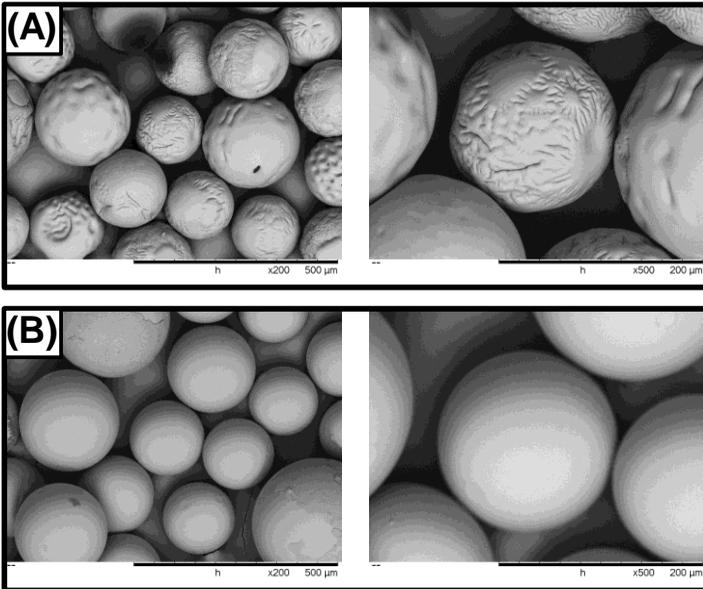


Figura A64. Micrografias de MEV de **RM18OH** (A) e **RM18OTIPS** (B).

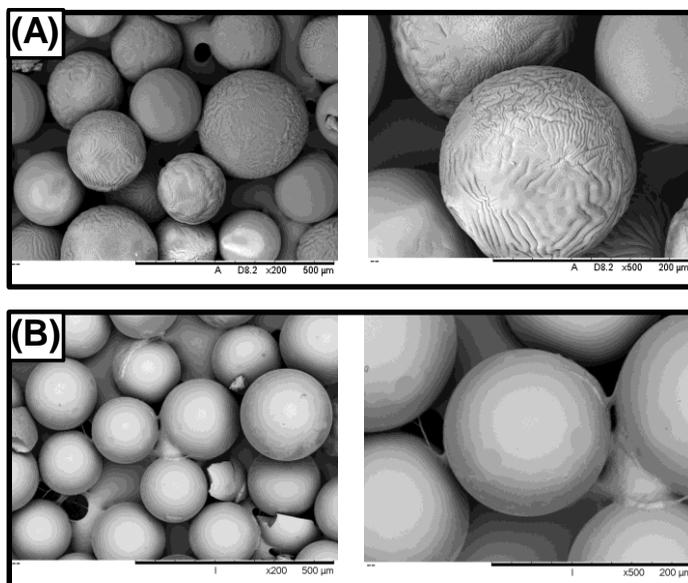


Figura A65. Imagem do microscópio óptico e gráfico de frequência versus diâmetro das esferas de **RM16OH** (A) e **RM16OTIPS** (B).

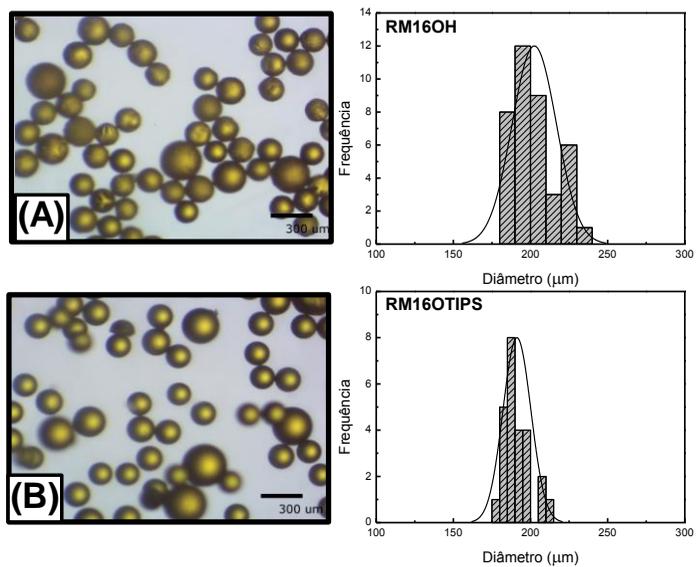


Figura A66. Imagem do microscópio óptico e gráfico de frequência versus diâmetro das esferas de **RM17OH (A)** e **RM17OTIPS (B)**.

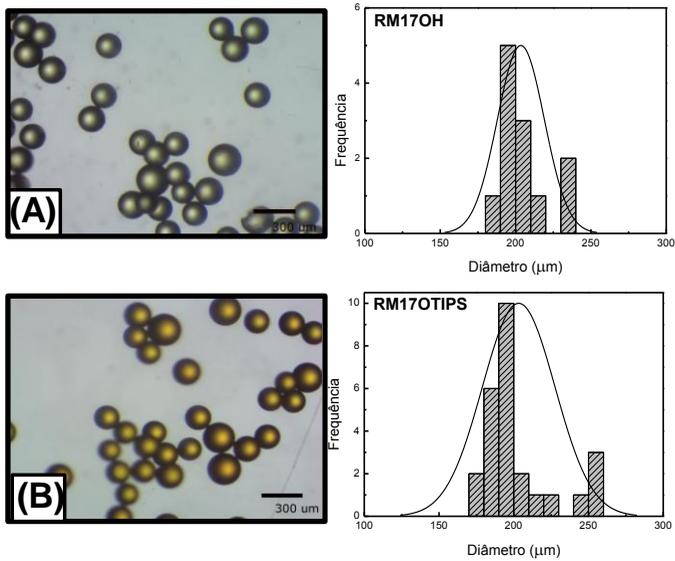


Figura A67. Imagem do microscópio óptico e gráfico de frequência versus diâmetro das esferas de **RM18OH (A)** e **RM18OTIPS (B)**.

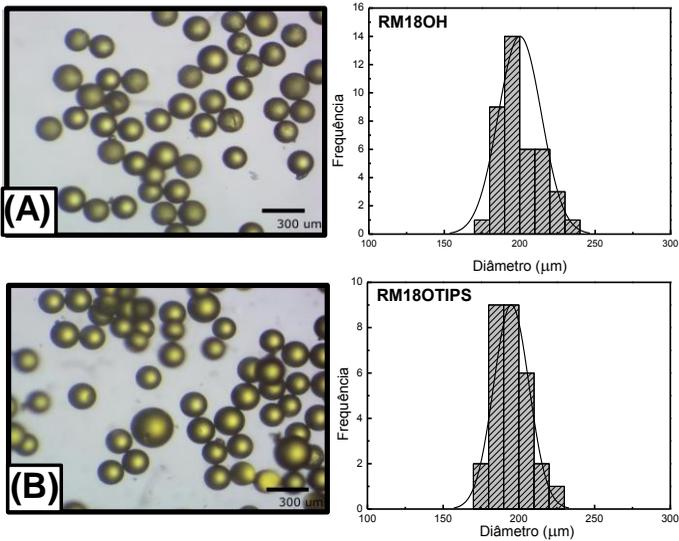


Figura A68. Imagem do microscópio óptico e gráfico de frequência versus diâmetro das esferas de **RM19OH (A)** e **RM19OTIPS (B)**.

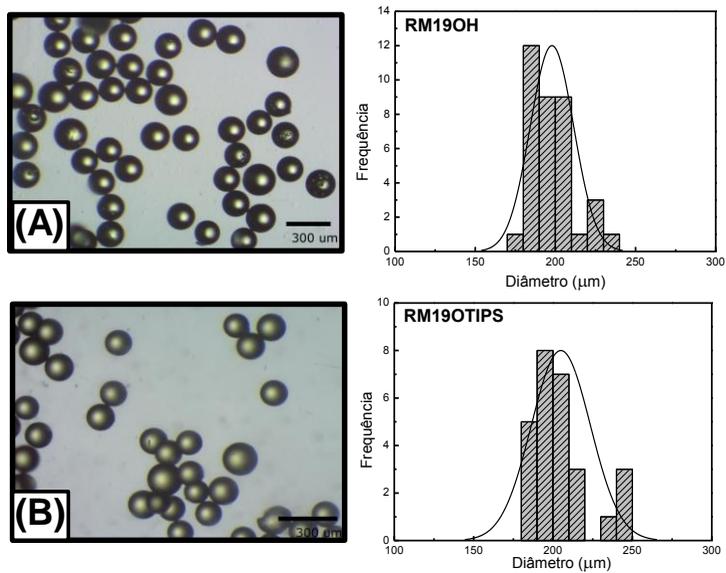


Figura A69. Imagens de microscopia confocal de **RM**, **RM15OH**, **RM16OH**, **RM18OH** e **RM19OH** usando como fonte de excitação o laser de UV (405 nm) **(A)**, azul (488 nm) **(B)** e verde (514 nm) **(C)**.

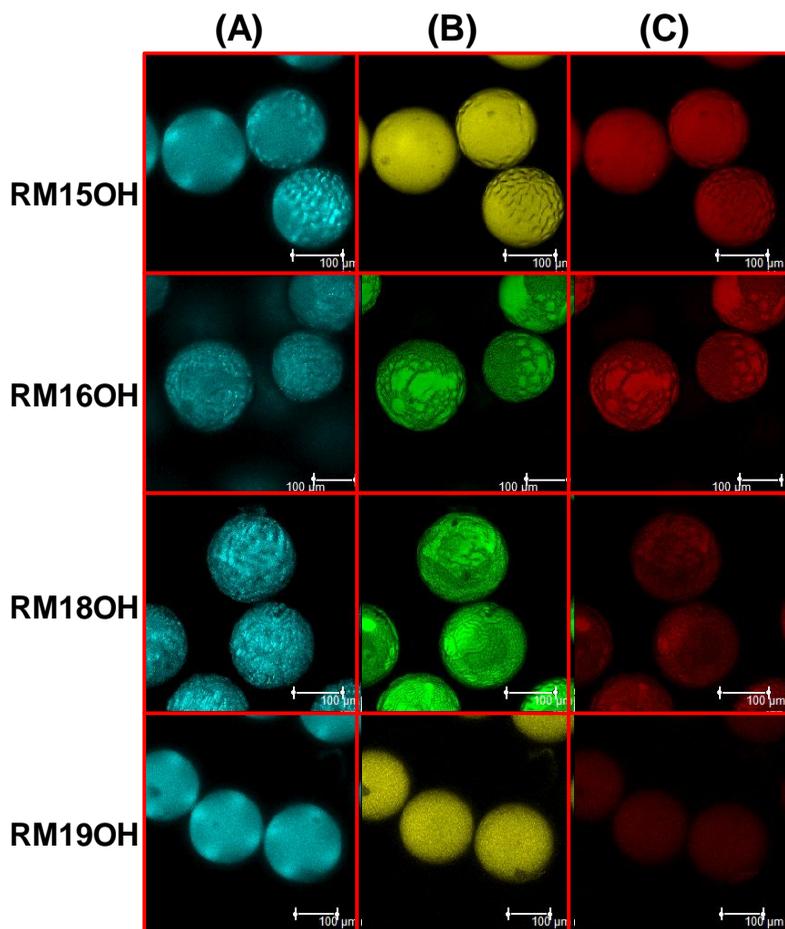
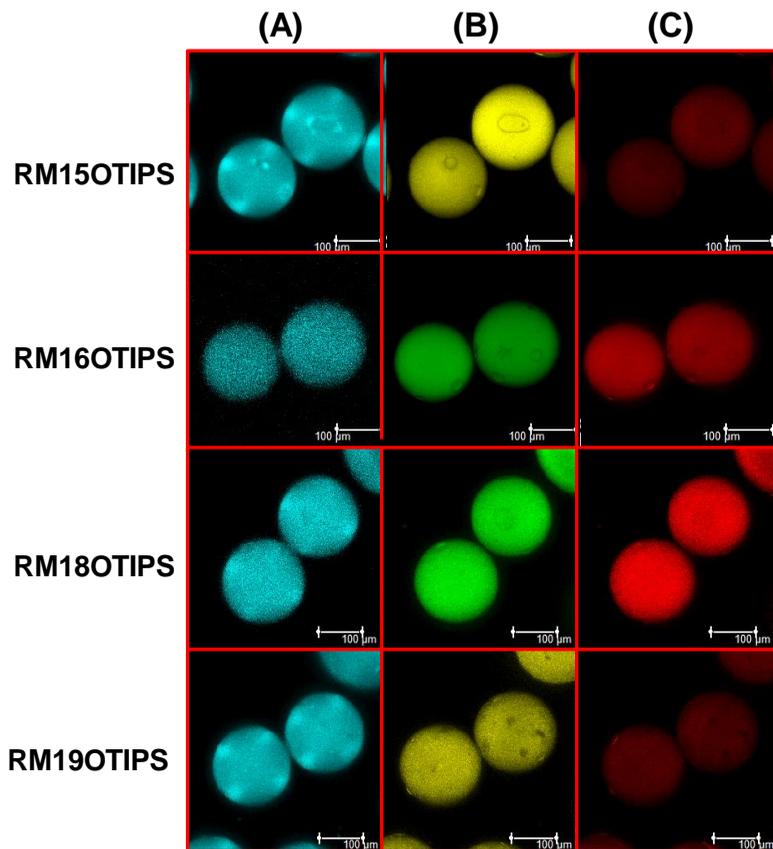


Figura A70. Imagens de microscopia confocal de **RM**, **RM15OTIPS**, **RM16OTIPS**, **RM18OTIPS** e **RM19OTIPS** usando como fonte de excitação o laser de UV (405 nm) (A), azul (488 nm) (B) e verde (514 nm) (C).



]

Figura A71. Espectros de emissão de fluorescência de **RM15OH (A)** e **RM15OTIPS(B)** excitados em comprimentos de onda de: 405 nm (a), 458 nm (b), 476 nm (c), 488 nm (d), 496 nm (e), 514 nm (f), 543 nm (g), 594 nm (h) e 633 nm (i).

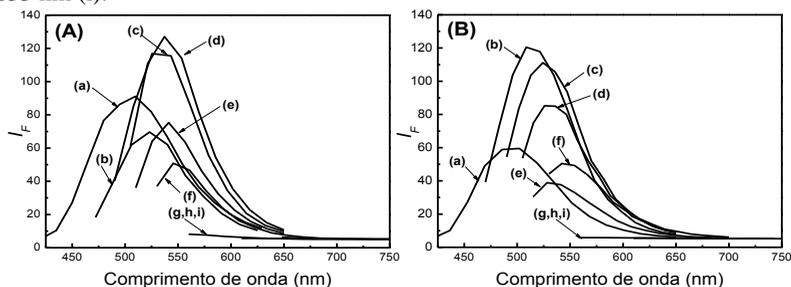


Figura A72. Espectros de emissão de fluorescência de **RM16OH (A)** e **RM16OTIPS(B)** excitados em comprimentos de onda de: 405 nm (a), 458 nm (b), 476 nm (c), 488 nm (d), 496 nm (e), 514 nm (f), 543 nm (g), 594 nm (h) e 633 nm (i).

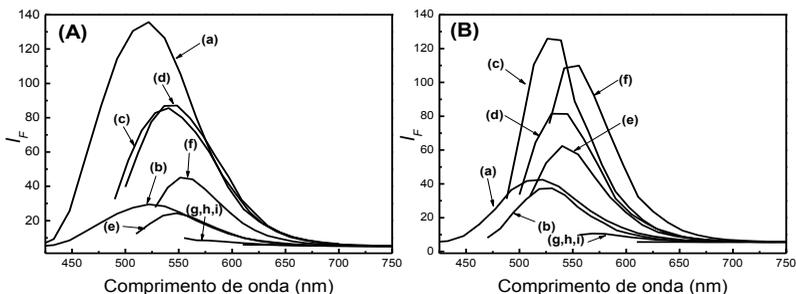


Figura A73. Espectros de emissão de fluorescência de **RM18OH (A)** e **RM18OTIPS(B)** excitados em comprimentos de onda de: 405 nm (a), 458 nm (b), 476 nm (c), 488 nm (d), 496 nm (e), 514 nm (f), 543 nm (g), 594 nm (h) e 633 nm (i).

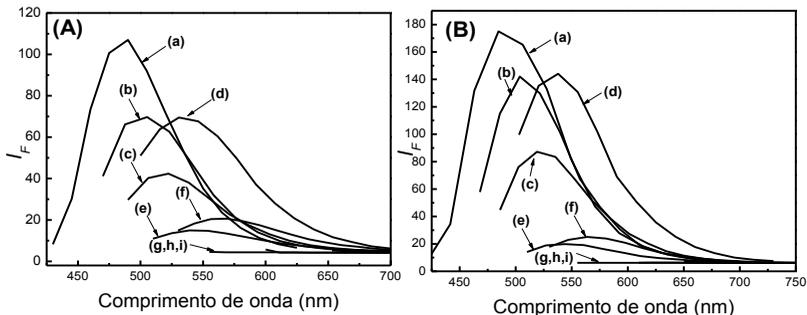


Figura A74. Espectros de emissão de fluorescência de **RM19OH (A)** e **RM19OTIPS(B)** excitados em comprimentos de onda de: 405 nm (a), 458 nm (b), 476 nm (c), 488 nm (d), 496 nm (e), 514 nm (f), 543 nm (g), 594 nm (h) e 633 nm (i).

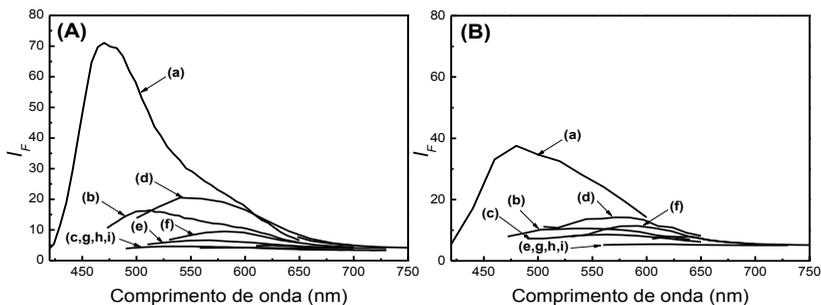


Figura A75. Imagens das resinas funcionalizadas na presença de $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dos diversos ânions estudados.

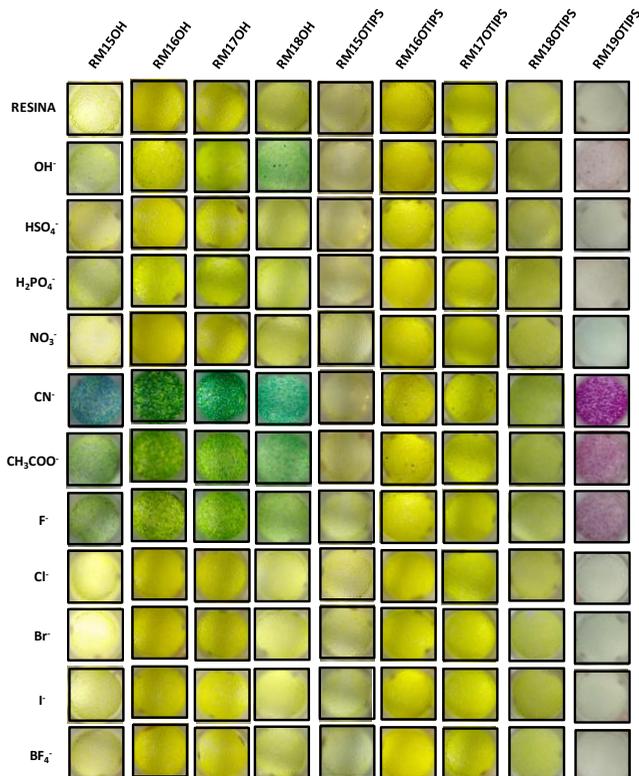


Figura A76. Imagens das resinas funcionalizadas na presença de $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dos diversos ânions estudados.

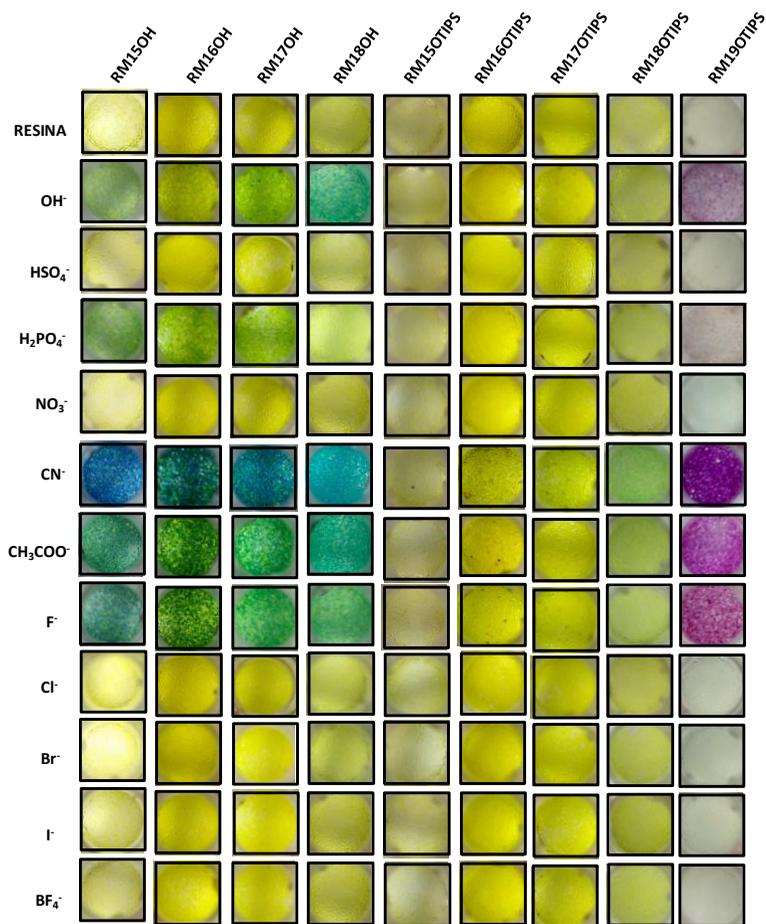


Figura A78. Imagens das resinas funcionalizadas na presença de $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos diversos ânions estudados.

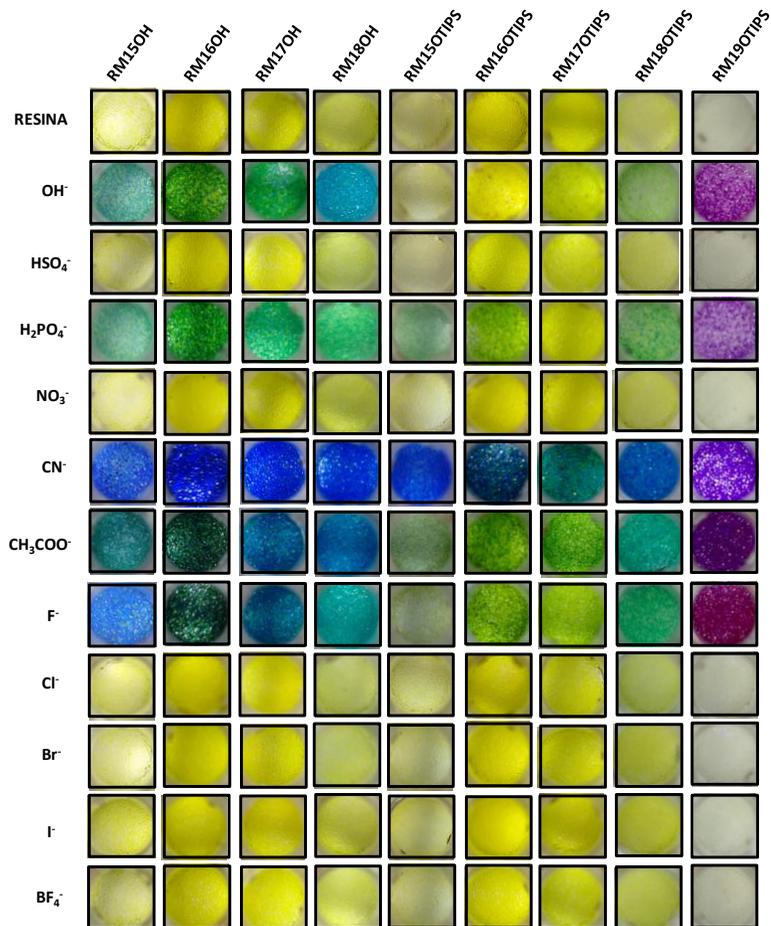


Figura A79. Imagens das resinas funcionalizadas na presença de $7,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos diversos ânions estudados.

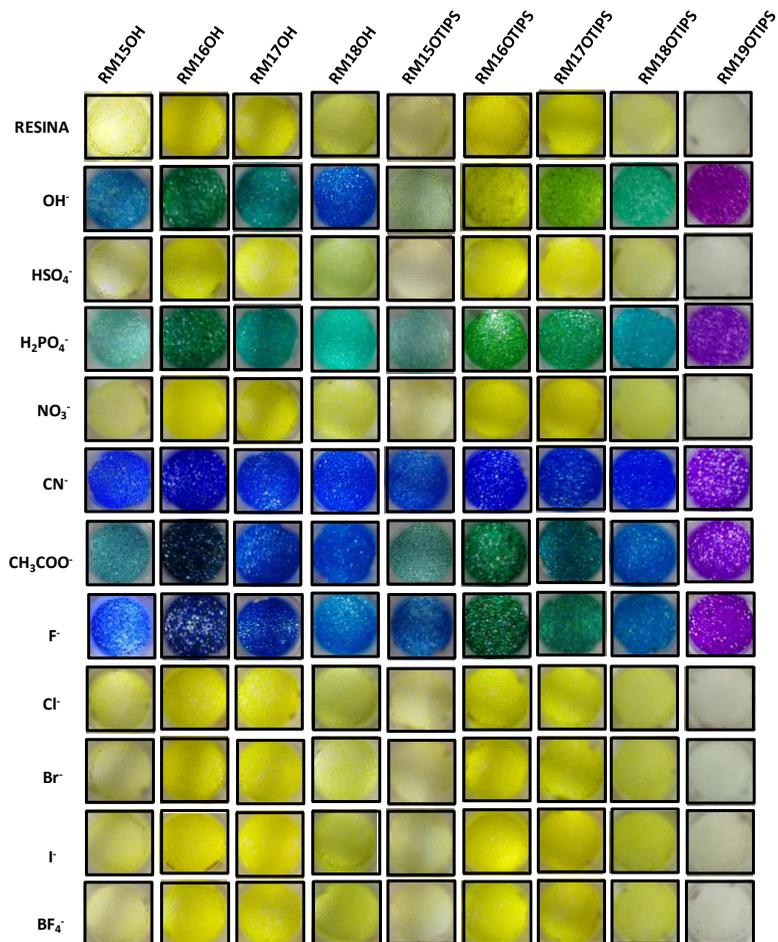


Figura A80. Espectros de IV de **XA30** e **XA30-MBH** nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

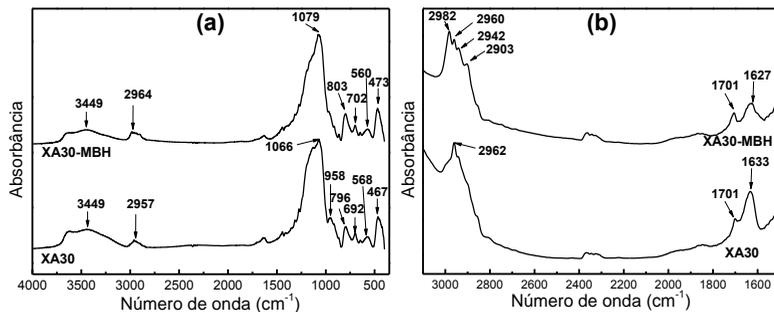


Figura A81. Espectros de IV de **XA20** e **XA20-MBH** nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

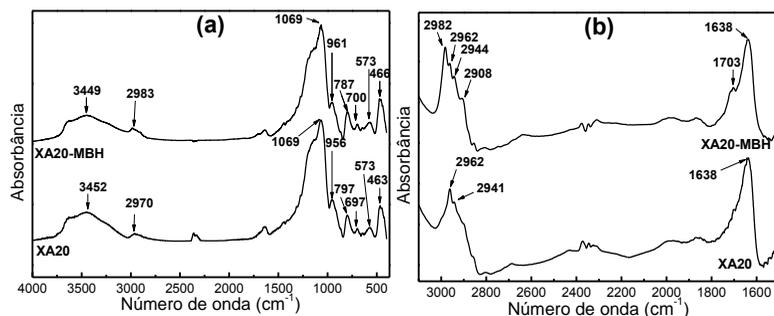


Figura A82. Espectros de IV de **XA10** e **XA10-MBH** nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

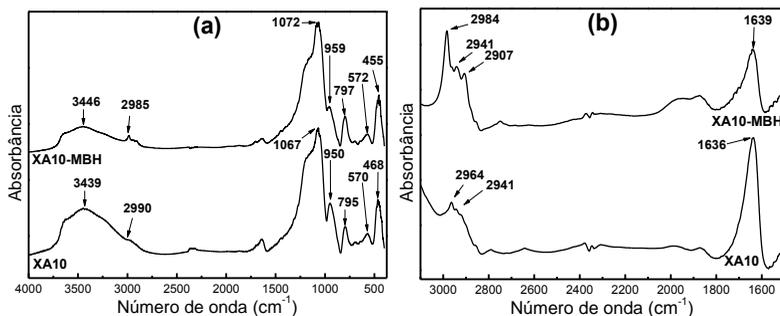


Figura A83. Espectros de IV de **XB20** e **XB20-MBH** nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

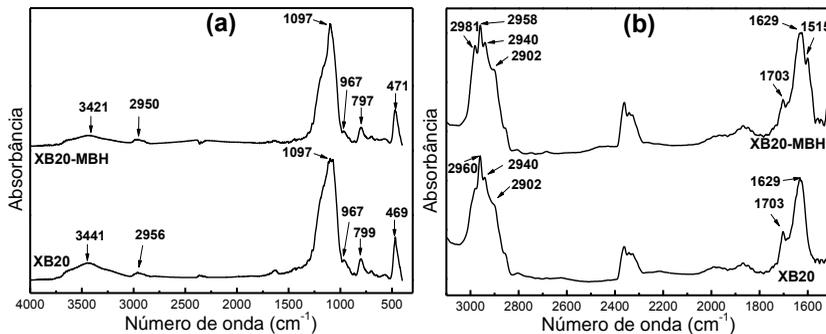


Figura A84. Espectros de IV de **XB20** e **XB20-MBH** nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

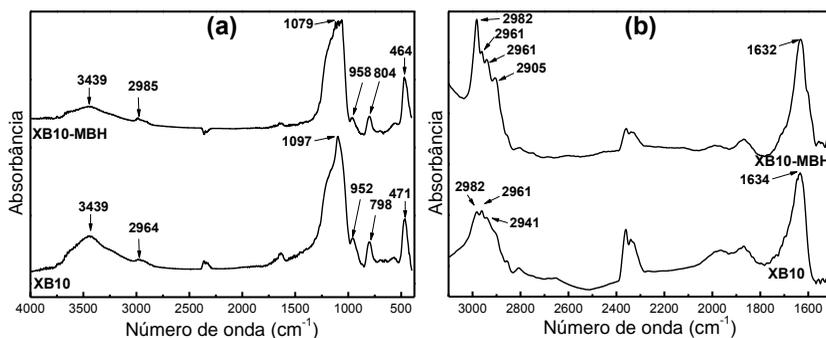


Figura A85. Curvas de TG e DTG para **XA20**.

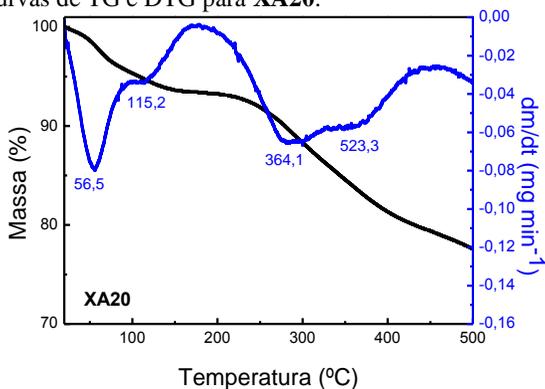


Figura A86. Curvas de TG e DTG para **XA20-MBH**.

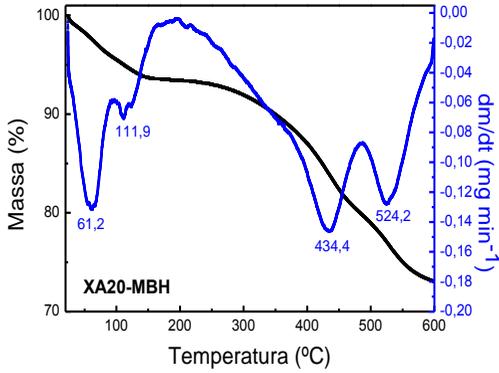


Figura A87. Curvas de TG e DTG para **XA10**.

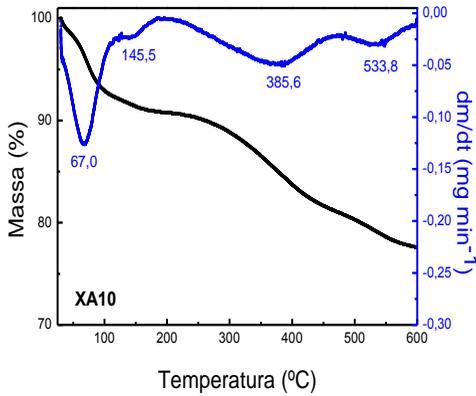


Figura A88. Curvas de TG e DTG para **XA10-MBH**.

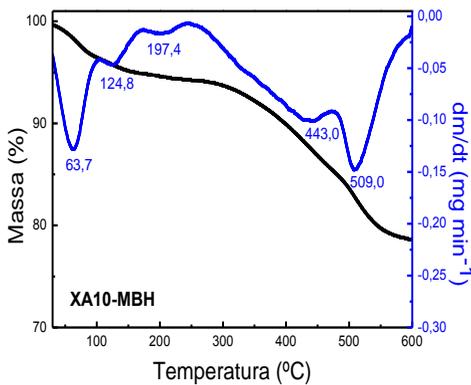


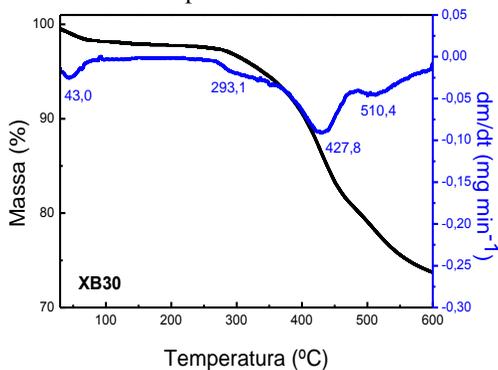
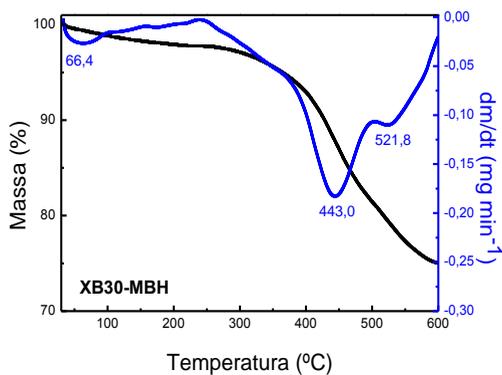
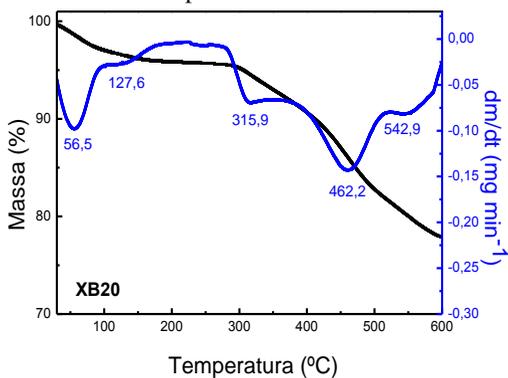
Figura A89. Curvas de TG e DTG para **XB30**.**Figura A90.** Curvas de TG e DTG para **XB30-MBH**.**Figura A91.** Curvas de TG e DTG para **XB20**.

Figura A92. Curvas de TG e DTG para **XB20-MBH**.

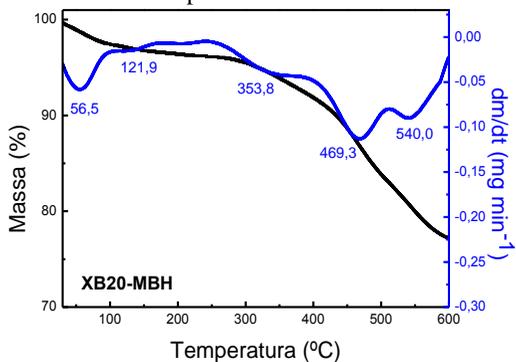


Figura A93. Curvas de TG e DTG para **XB10**.

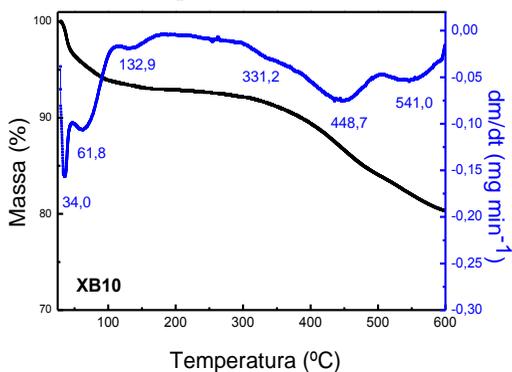


Figura A94. Curvas de TG e DTG para **XB10-MBH**.

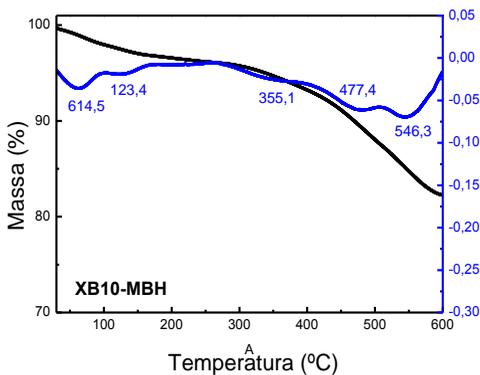


Figura A95. Micrografias de MEV de **XA30** (A) e **XA30-MBH** (B).

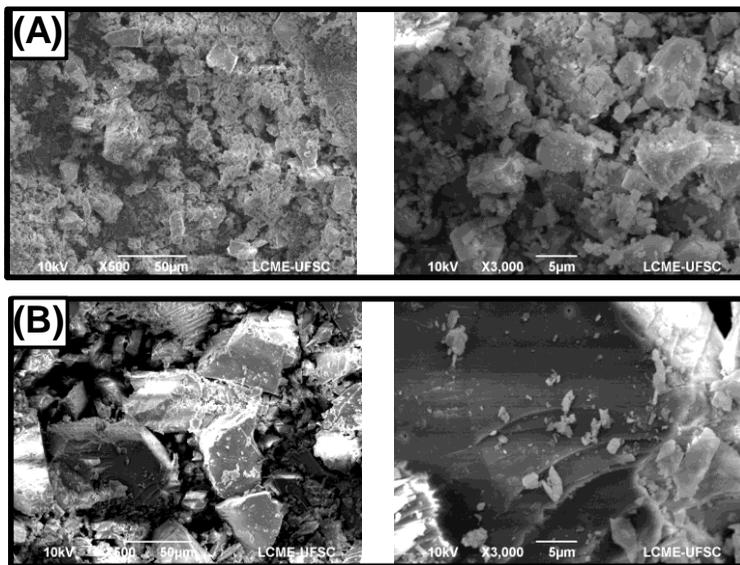


Figura A96. Micrografias de MEV de **XA10** (A) e **XA10-MBH** (B).

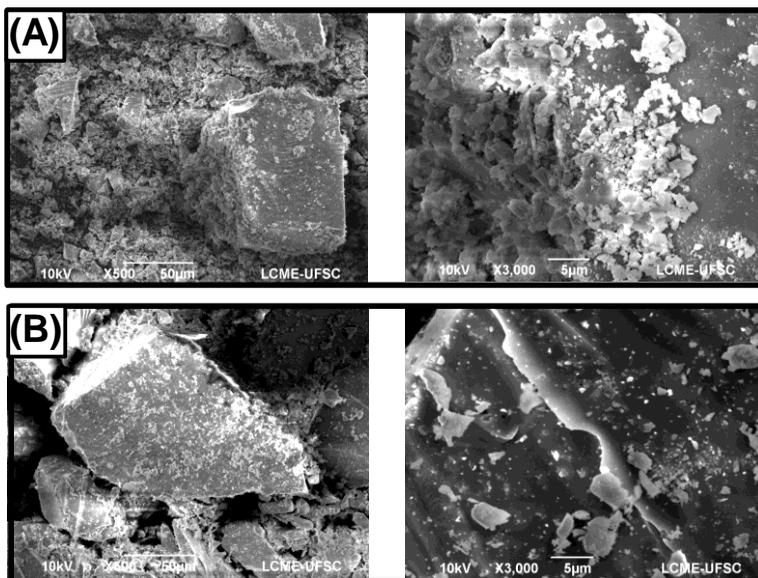


Figura A97. Micrografias de MEV de **XB30 (A)** e **XB30-MBH (B)**.

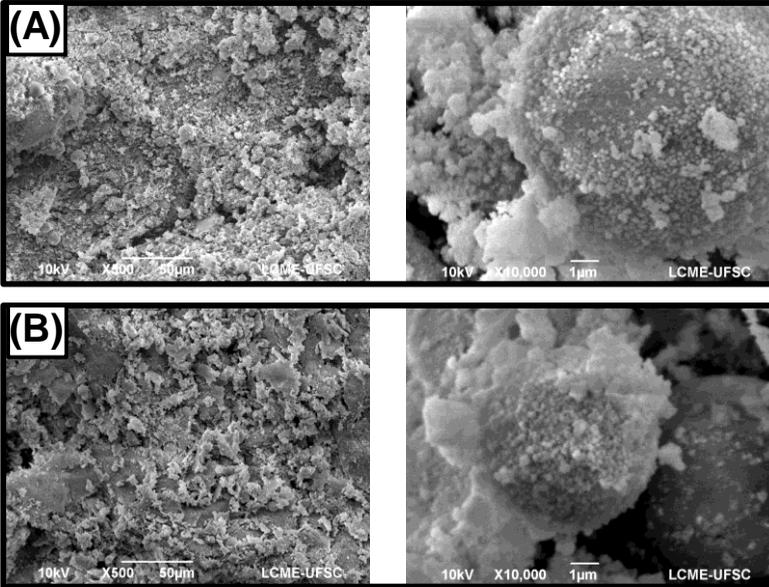


Figura A98. Micrografias de MEV de **XB10 (A)** e **XB10-MBH (B)**.

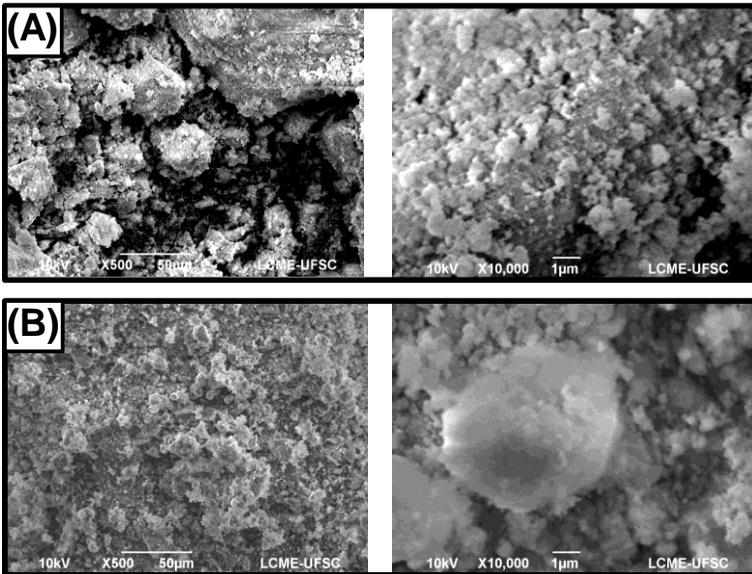


Figura A99. Micrografias de MEV do filme de alginato de cálcio com **XA30-MBH**.

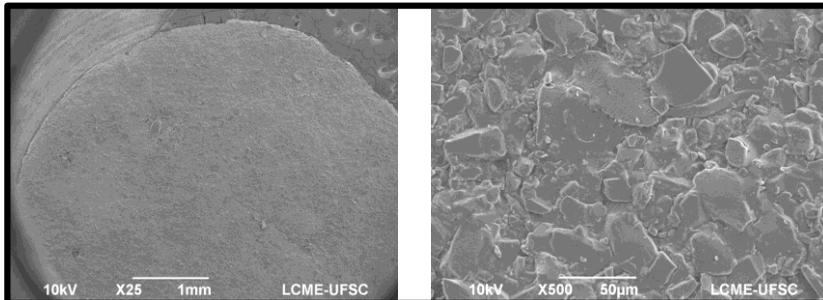


Figura A100. Micrografias de MEV do filme de alginato de cálcio com **XA20-MBH**.

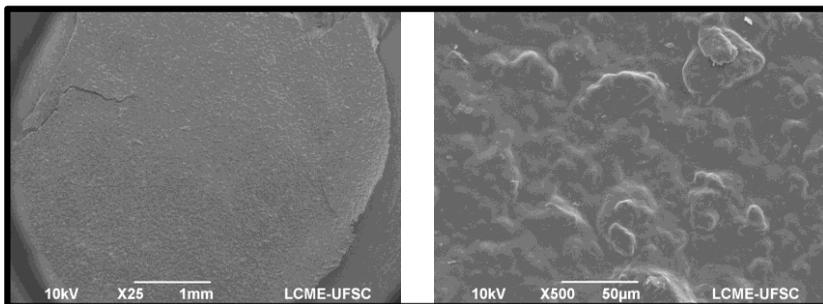


Figura A101. Micrografias de MEV do filme de alginato de cálcio com **XA10-MBH**.

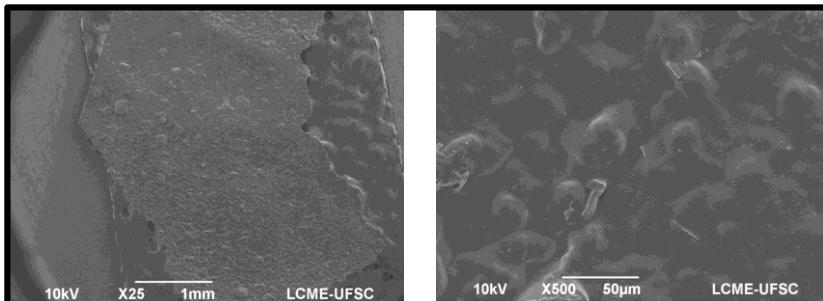


Figura A102. Espectros de IV de XSA30 e XSA30-MBH nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

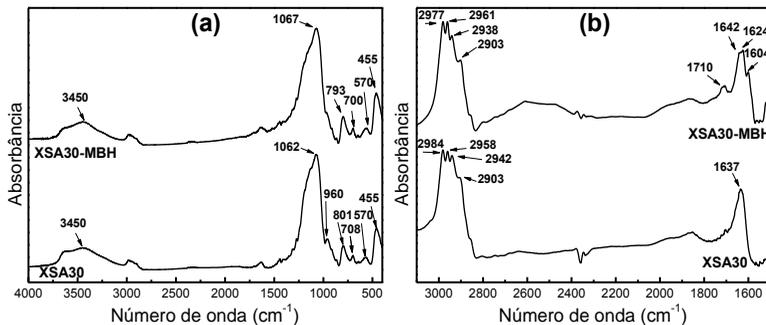


Figura A103. Espectros de IV de XSA20 e XSA20-MBH nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

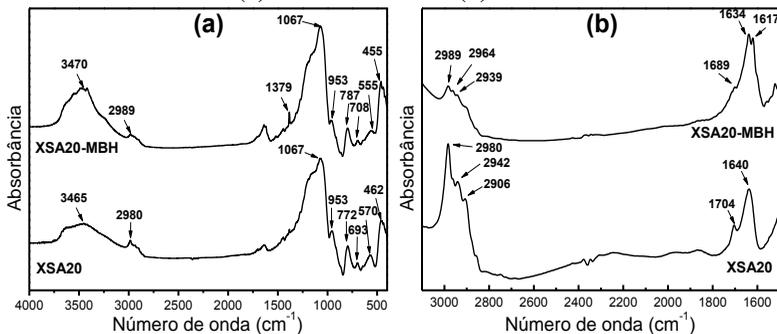


Figura A104. Espectros de IV de XSA10 e XSA10-MBH nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

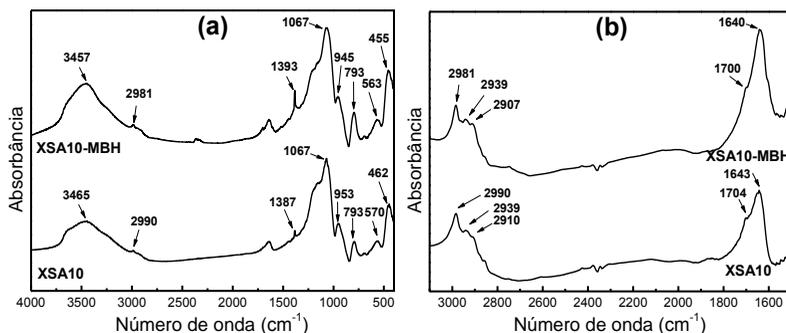


Figura A105. Espectros de IV de **XSB30** e **XSB30-MBH** nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

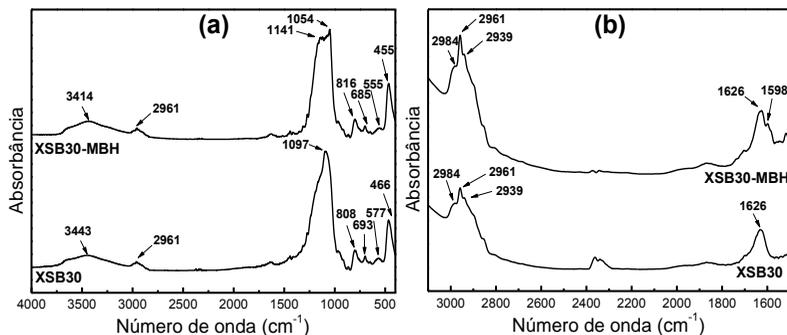


Figura A106. Espectros de IV de **XSB10** e **XSB10-MBH** nas faixas de número de onda: 4000-400 cm^{-1} (a) e 3100-1500 cm^{-1} (b).

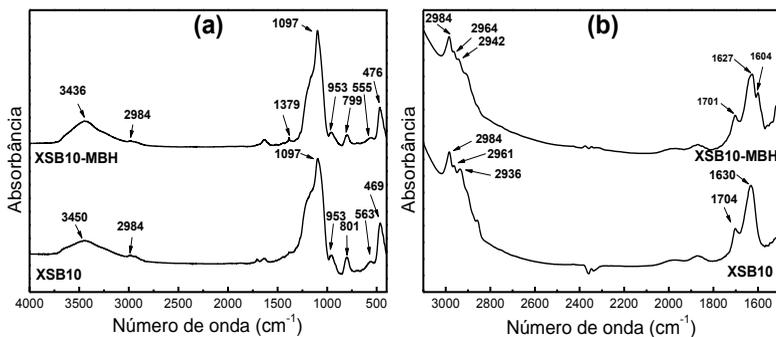


Figura A107. Curvas de TG e DTG para **XSA20**.

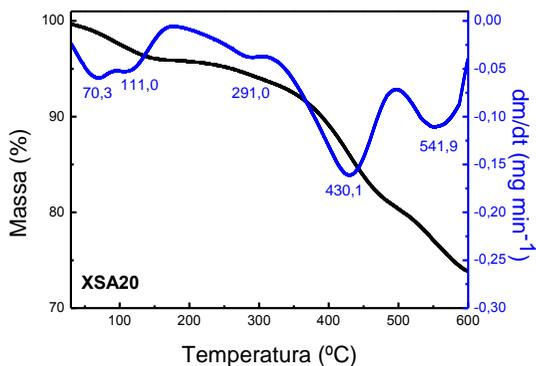


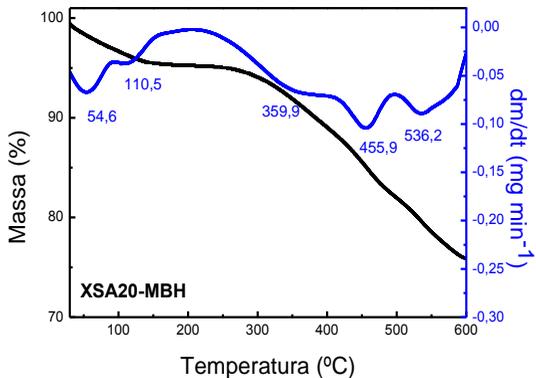
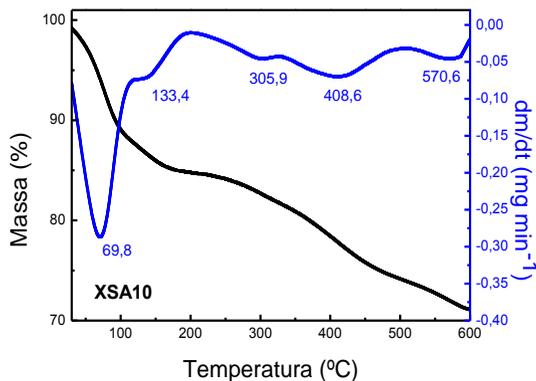
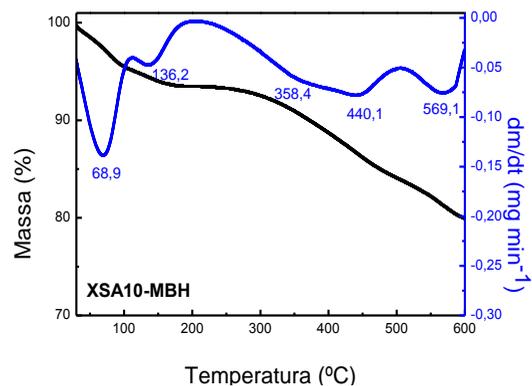
Figura A108. Curvas de TG e DTG para XSA20-MBH.**Figura A109.** Curvas de TG e DTG para XSA10.**Figura A110.** Curvas de TG e DTG para XSA10-MBH.

Figura A111. Curvas de TG e DTG para **XSB30**.

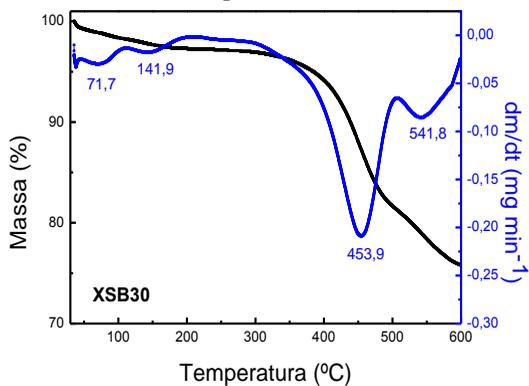


Figura A112. Curvas de TG e DTG para **XSB30-MBH**.

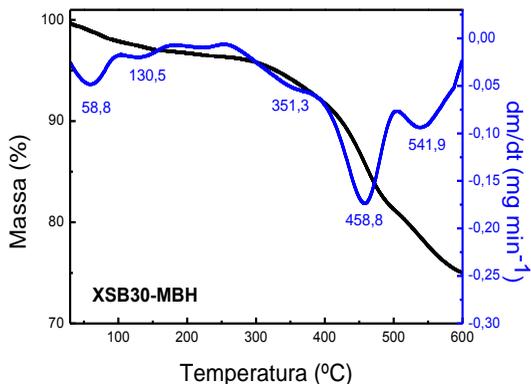


Figura A113. Curvas de TG e DTG para **XSB20**.

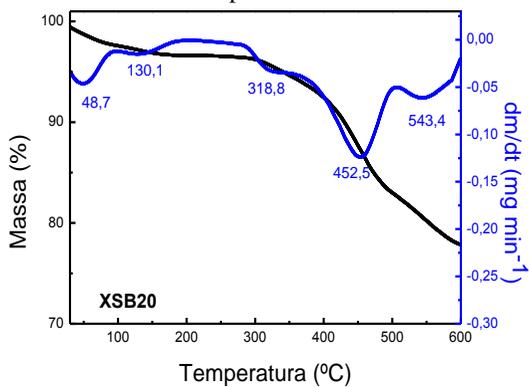


Figura A114. Curvas de TG e DTG para XSB20-MBH.

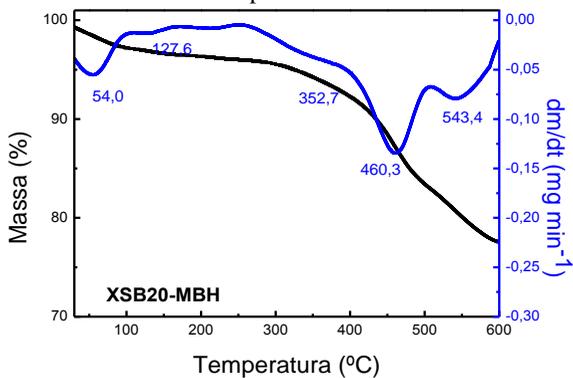


Figura A115. Curvas de TG e DTG para XSB10.

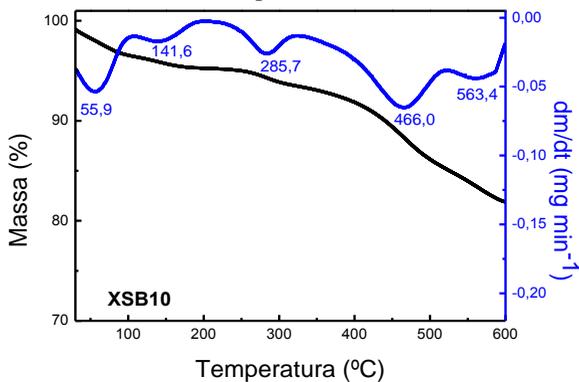


Figura A116. Curvas de TG e DTG para XSB10-MBH.

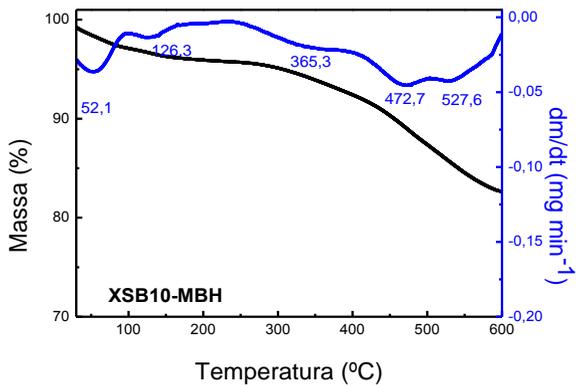


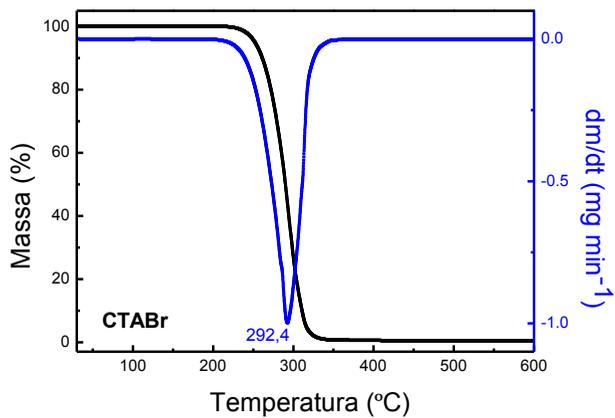
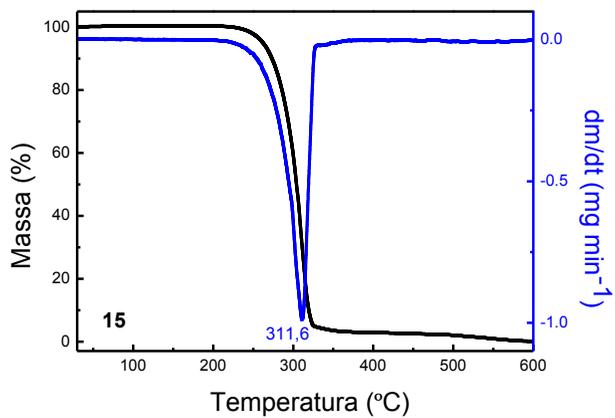
Figura A117. Curvas de TG e DTG para CTABr.**Figura A118.** Curvas de TG e DTG para o composto **15**.

Figura A119. Micrografias de MEV de XSA20 (A) e XSA20-MBH (B).

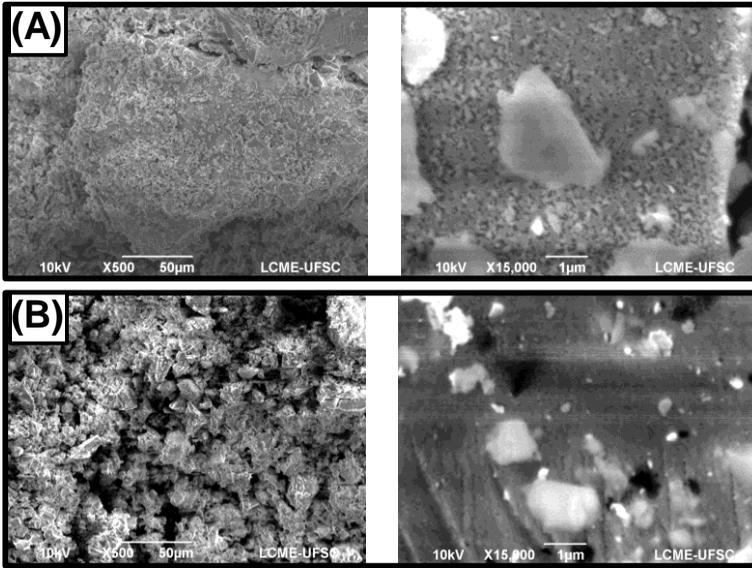


Figura A120. Micrografias de MEV de XSA10 (A) e XSA10-MBH (B).

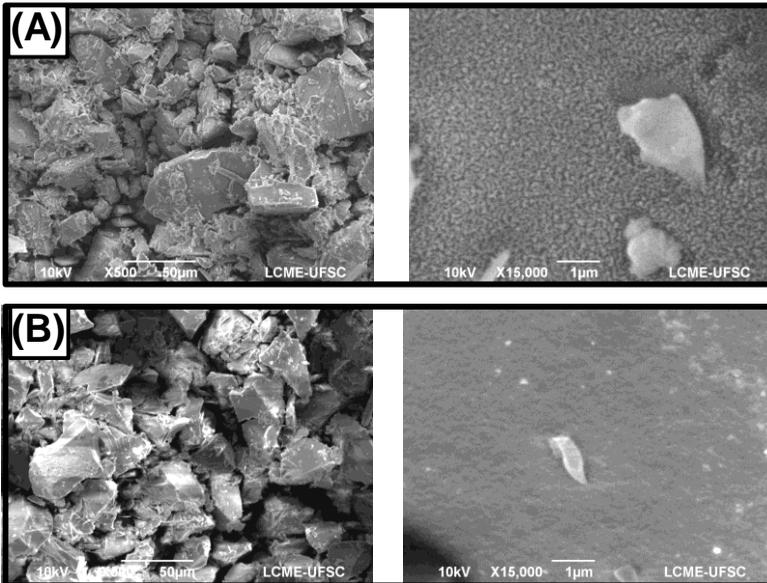


Figura A121. Micrografias de MEV de XSB20 (A) e XSB20-MBH (B).

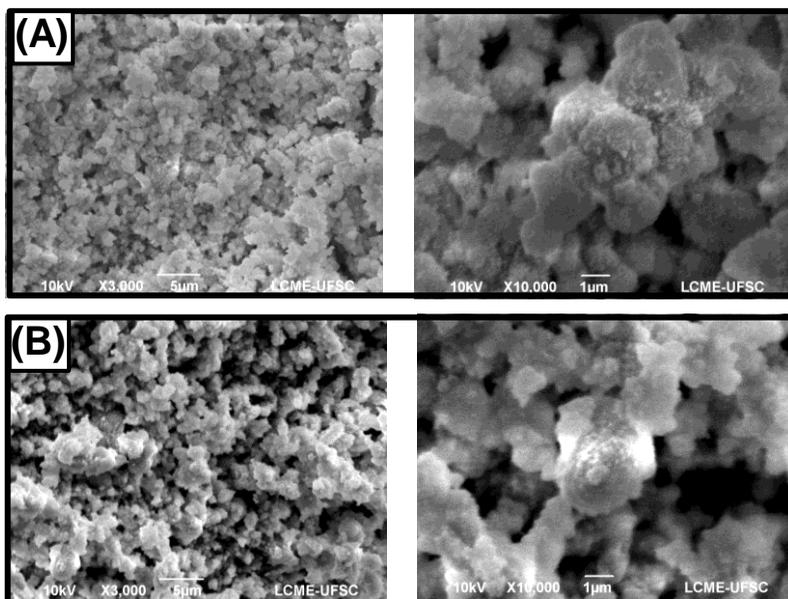


Figura A122. Micrografias de MEV de XSB10 (A) e XSB10-MBH (B).

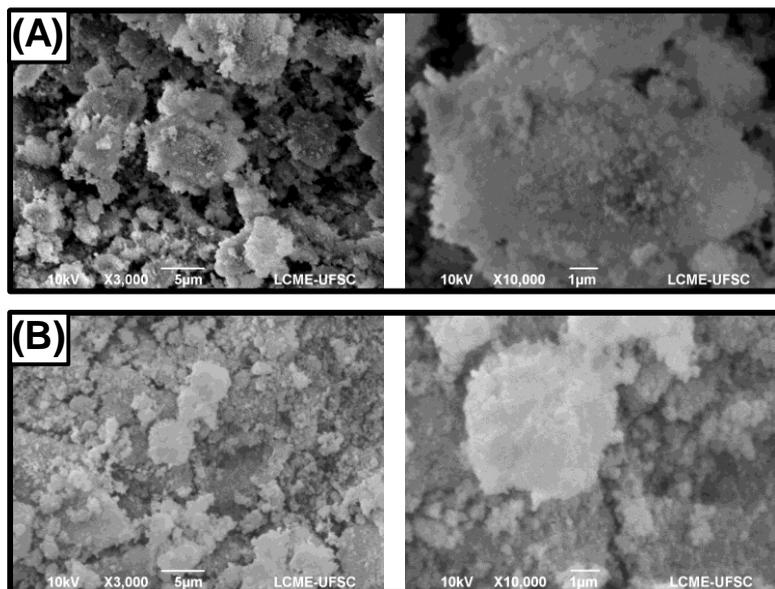


Figura A123. Micrografias de MET de **XSB20 (A)** e **XSB20-MBH (B)**.

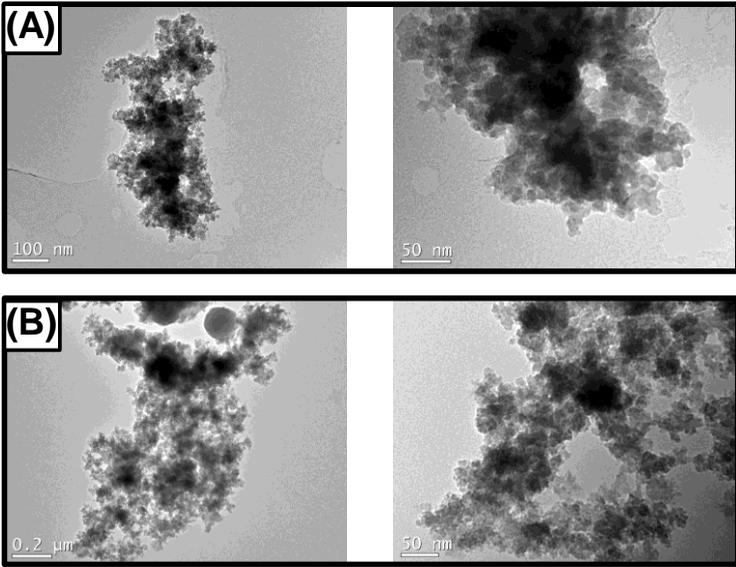


Figura A124. Micrografias de MET de **XSB10 (A)** e **XSB10-MBH (B)**.

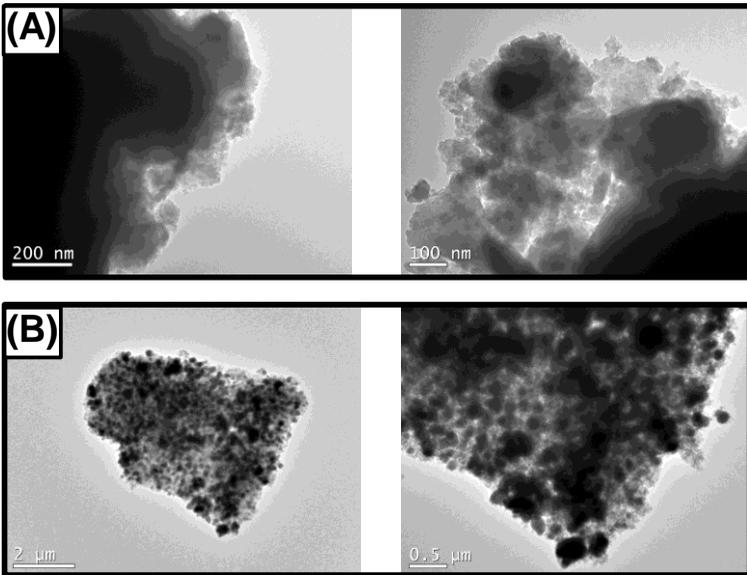


Figura A125. Micrografias de MEV do filme de alginato de cálcio com XSA30-MBH.

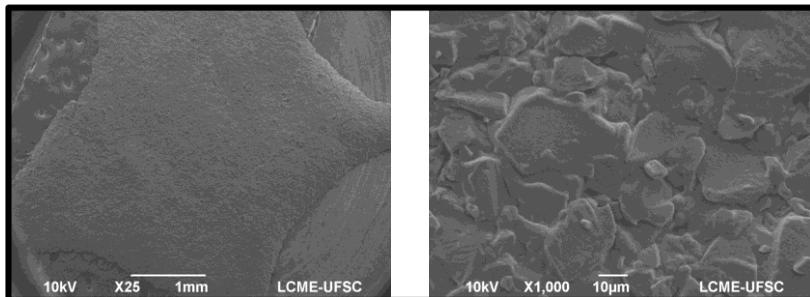


Figura A126. Micrografias de MEV do filme de alginato de cálcio com XSA20-MBH.

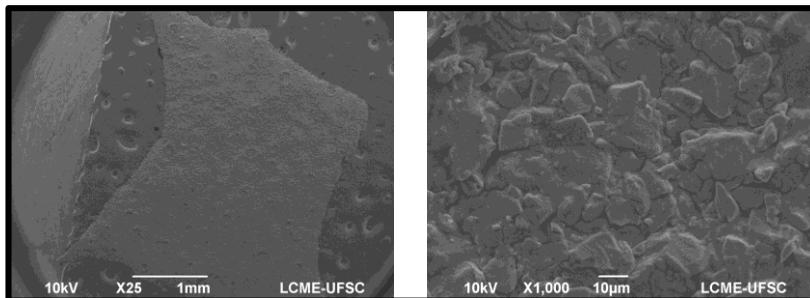


Figura A127. Micrografias de MEV do filme de alginato de cálcio com XSB10-MBH.

