

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais**

**SENSORES DE pH EM POLIETILENO VIA METALOCÊNOS EM
SUPORTES MISTOS**

Cesar André Heck

Tese de Doutorado
Porto Alegre, junho de 2021

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais**

**SENSORES DE pH EM POLIETILENO VIA METALOCÊNOS EM
SUPORTES MISTOS**

Cesar André Heck

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, junho de 2021

CIP - Catalogação na Publicação

Heck, Cesar André
Sensores de pH em polietileno via metalocênos em
suportes mistos / Cesar André Heck. -- 2021.
XII, 89 f.
Orientador: João Henrique Zimnoch dos Santos.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Polietileno. 2. Sensor de pH. 3. Encapsulamento.
4. Processo sol-gel. 5. Catalisador metalocênico. I.
Santos, João Henrique Zimnoch dos, orient. II.
Título.

À minha família
Obrigado pelo apoio

TRABALHOS PUBLICADOS

1. Heck, C. A.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z. Metallocene Encapsulated within a Hybrid Silica-Polystyrene Support. *Iran. Polym. J. (English Ed.)* **2021**, *30*, 495.
2. Heck, C. A.; dos Santos, J. H. Z.; Wolf, C. R. Hybrid Silicas/Waterborne Polyurethane Composite Properties: In Situ Formation vs. Grafting Methods. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, *81*, 505.
3. Nisar, M.; Thue, P. S.; Heck, C. A.; Geshev, J.; Lima, E. C.; Galland, G. B. Polyethylene Nanocomposites with Ni, Co, and Fe Carbon-Based Magnetic Fillers. *Polym. Eng. Sci.* **2020**, *60*, 988.
4. Nisar, M.; Thue, P. S.; Heck, C. A.; Salazar Cuaila, J. L.; Geshev, J.; Lima, E. C.; Jacobi, M. M.; Galland, G. B. Synthesis of Polyethylene/Nickel–Carbon Stimuli-Responsive Material under Magnetic Field at Room Temperature: Effect of the Filler on the Properties. *Eur. Polym. J.* **2018**, *99*, 378.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1. SENSORES POLIMÉRICOS.....	4
1.2. SENSORES SUPORTADOS.....	5
1.3. SENSORES SUPORTADOS EM SÍLICA.....	7
1.4. NOVAS APLICAÇÕES PARA SENSORES/INDICADORES.....	8
1.5. CATALISADORES METALOCÊNICOS.....	8
1.6. SUPORTES INORGÂNICOS PARA CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO.....	11
1.7. SUPORTES ORGÂNICOS PARA CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. OBJETIVO GERAL.....	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1. LISTA DE REAGENTES.....	23
3.2. SÍNTESE DOS SUPORTES CATALÍTICOS, POLÍMEROS E SENSORES.....	24
3.2.1. Suporte do Catalisador I.....	24
3.2.2. Suporte do Catalisador II.....	24
3.2.3. Síntese de Polietileno.....	25
3.2.4. Encapsulamento de Indicadores de pH.....	25
3.2.5. Síntese de Sensores de pH.....	25
3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	26
3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). .	26
3.3.2. Porosimetria de Nitrogênio (métodos BET e BJH).....	27
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	27
3.3.4. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS).....	27
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/SEM).....	27
3.3.6. Atividade Catalítica.....	28
3.3.7. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	28
3.3.8. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	28
3.3.9. Lixiviação.....	29
3.3.10. Atividade dos sensores.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS.....	30
4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	30
4.1.2. Porosimetria de Nitrogênio.....	33

4.1.3. Análise Termogravimétrica dos catalisadores suportados.....	35
4.1.4. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS).....	36
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
4.1.6. Atividade Catalítica.....	39
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	40
4.2.1. Análise Termogravimétrica dos Polímeros (TGA).....	40
4.2.2. Análise de Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	41
4.2.3. Cromatografia de permeação em Gel (GPC).....	43
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES.....	46
4.3.1. Definição das condições de encapsulamento dos indicadores de pH via sol-gel.....	46
4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	48
4.3.3. Ensaio de lixiviação.....	49
4.3.4. Efeito do indicador de pH na atividade do catalisador metalocênico.....	49
4.3.5. Análise de Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	50
4.3.6. Atividade dos sensores.....	51
CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
ANEXO I.....	83
ANEXO II.....	84
ANEXO III.....	86

SUMÁRIO DE FIGURAS E ESQUEMAS

Figura 1. Evolução das publicações sobre embalagens inteligentes e decomposição de alimentos entre os anos de 1985 e 2021 (www.scopus.com em maio de 2021)....	2
Esquema 1. Estrutura proposta por Kitagawa onde o catalisador encontra-se ligado simultaneamente a duas cadeias poliméricas diferentes. Reproduzido de Kitagawa et al.	16
Esquema 2. Estrutura proposta por Hong para o catalisador ligado ao poliestireno modificado. Reproduzido de Hong et al.....	16
Esquema 3. Processo de suporte de catalisador em polímero proposto por Hok. Reproduzido de Hok et al.....	18
Esquema 4. Fluxograma dos procedimentos para suporte do catalisador, síntese do polietileno e síntese do sensor.....	26
Figura 2. Espectros de infravermelho de catalisadores suportados em sílica/PS. Detalhe: ampliação da região 1300 até 600 cm^{-1}	31
Figura 3. Detalhe de espectros característicos de FTIR na região de 900 cm^{-1} até 650 cm^{-1} dos suportes obtidos.....	31
Figura 4. Ilustração da deconvolução de um espectro de infravermelho característico dos catalisadores suportados obtidos.....	32
Figura 5. Relação teor de PS no suporte do catalisador e teor estruturas $(\text{SiO})_6$	33
Figura 6. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes de catalisador contendo 0, 5, 10, 15 e 30% de PS.....	34
Figura 7. Termogramas característicos de análise termogravimétrica dos catalisadores suportados e do poliestireno.....	35
Figura 8. Perfis de espalhamento de Raios X obtidos dos suportes catalíticos.....	36
Figura 9. Micrografia eletrônica de varredura de suportes catalíticos contendo diferentes teores de PS: (a) amostra contendo 0% de PS; (b) amostra contendo 5% de PS e (c) amostra contendo 10% PS.....	38
Figura 10. Micrografia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva (SEM-EDX) do suporte produzido com 10 % PS: (a) micrografia SEM; (b) distribuição de Si (EDX) e (c) distribuição de C (EDX).....	38
Figura 11. Atividade catalítica: (a) variação da atividade catalítica obtida em função da variação do teor de poliestireno ($[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4] = 1$); (b) variação da atividade catalítica em função da variação da relação $[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4]$ (5 % PS).....	39
Figura 12. Atividade catalítica obtida em função da temperatura de polimerização, $[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4]=1$	40
Figura 13. Termogramas típicos de análise termogravimétrica dos polímeros sintetizados.....	41

Figura 14. Resultados de cromatografia de permeação em gel e respectivas deconvoluções: (a) comparativo entre as amostras analisadas; (b) amostra obtida com suporte sem PS; (c) amostra obtida com suporte contendo 5% de PS; (d) amostra obtida com suporte contendo 15% de PS; (e) amostra obtida com suporte contendo 30% de PS; (f) amostra obtida com suporte contendo 90% de PS.....	44
Figura 15. Resultados de porosimetria de nitrogênio (isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio).....	47
Figura 16. Espectros de Infravermelho: sílica, fenolftaleína encapsulada em sílica, polietileno, sensor com fenolftaleína (solubilizada, catálise homogênea) e sensor com fenolftaleína encapsulada (catálise homogênea).....	48
Figura 17. Comparativo de cores de indicadores de pH em solução e encapsulados em sílica.....	53
Figura 18. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos indicadores de pH encapsulados em sílica (amostra pó, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).....	54
Figura 19. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise homogênea (amostra pó, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).....	55
Figura 20. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise homogênea e adição do indicador de pH in situ solubilizado em tolueno (amostra pó, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).....	56
Figura 21. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise heterogênea (amostra pó, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).....	57
Figura 22. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise homogênea (amostra pastilha, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).....	57
Figura 23. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise homogênea e adição do indicador de pH in situ solubilizado em tolueno (amostra pastilha, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização)..	58
Figura 24. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise heterogênea (amostra pastilha, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).....	59
Esquema 5. Indicador de pH encapsulado em sílica exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH ₄ OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição).....	61
Esquema 6. Indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH ₄ OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição).....	62
Esquema 7. Indicador de pH adicionado in situ ao PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH ₄ OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição).....	63
Esquema 8. Indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise heterogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH ₄ OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição).....	64

Esquema 9. Indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH ₄ OH) (amostra na forma de pastilha, 24 horas de exposição).....	65
Esquema 10. Indicador de pH adicionado in situ ao PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH ₄ OH) (amostra na forma pastilha, 24 horas de exposição).....	66
Esquema 11. Indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise heterogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH ₄ OH) (amostra na forma pastilha, 24h de exposição).....	67
Figura 25. Isotermas de BET/BJH do suporte de catalisador antes e após calcinação.	68

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de sensores publicados na literatura recente.....	5
Tabela 2. Exemplos de síntese de metallocenos suportados em matrizes poliméricas.....	13
Tabela 3. Resultados de porosimetria de nitrogênio.	35
Tabela 4. Dimensões das partículas calculadas por SAXS.....	37
Tabela 5. Variação das propriedades do polímero em função da composição do suporte catalítico.	42
Tabela 6. Variação das propriedades do polímero com a temperatura de polimerização.	43
Tabela 7. Resultados da análise de GPC.....	45
Tabela 8. Resultados numéricos da deconvolução dos cromatogramas de GPC....	45
Tabela 9. Relações entre os sinais de FTIR em 700 cm^{-1} e 1070 cm^{-1}	46
Tabela 10. Resultados de porosimetria de nitrogênio em função das condições de encapsulamento.	47
Tabela 11. Resultados de porosimetria dos indicadores de pH encapsulados.	48
Tabela 12. Avaliação da lixiviação dos sensores encapsulados.	49
Tabela 13. Rendimento da reação de polimerização (atividade catalítica).....	50
Tabela 14. Resultados de DSC.	51

LISTA DE ABREVIATURAS

- ATR-FTIR - Espectroscopia de Infra-vermelho com transformada de Fourier por reflexão ("*Attenuated Total Reflection Fourier transform infrared*")
- BET - Brunauer-Emmett-Teller
- BJH - Barret-Joyner-Halenda
- DSC – Calorimetria Exploratória de Varredura ("*Differential scanning calorimetry*")
- EDX – Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia ("*energy-dispersive X-ray spectroscopy*")
- FeCl₃ – Cloreto de ferro (III)
- FTIR – Espectroscopia de Infra-vermelho com transformada de Fourier ("*Fourier transform infrared*")
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada ("*International Union of Pure and Applied Chemistry*")
- MAO – metilaluminoxano
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura ("*scanning electron microscopy – SEM*")
- MMAO – Metilaluminoxano modificado ("*Modified methylaluminoxane*")
- PS – Poliestireno
- PS-co-DVB – Poliestireno-co-divinilbenzeno
- PSr – Poliestireno reticulado
- R_g – Raio de giro e é definido como o quadrado da distância média dos elétrons ao centro de gravidade
- SAXS – Espalhamento de Raios X em baixo ângulo ("*small angle x-ray scattering*")
- SiCl₄ – Tetracloro de silício
- T_c – Temperatura de cristalização ("*crystallization temperature*")
- TEOS – Tetraetil ortosilicato
- TGA – Análise termogravimétrica ("*Thermogravimetric analysis or thermal gravimetric analysis*")
- TIBAO - Triisobutilaluminoxano
- T_m – Temperatura de fusão ("*melting temperature*")
- X_c – Grau de cristalinidade ("*crystallinity*")
- ΔH_f – Entalpia de fusão

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados do estudo de viabilidade de sensores de pH produzidos com indicadores de pH encapsulados em sílica e revestidos com polietileno. Foi avaliado o uso de catalisadores metalocênicos suportados em um sistema misto/híbrido inorgânico-orgânico (sílica-poliestireno) na síntese de polietileno.

O sistema produzido mostrou que o poliestireno é incorporado à matriz de sílica sem apresentar uma clara separação de fases. Os suportes mostram uma área específica inferior a $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os polímeros mostraram um aumento na cristalinidade, que foi superior a 80%.

Os sensores foram produzidos pela adição de indicadores de pH encapsulados em sílica (método sol-gel) à reação de polimerização de eteno. O teor de indicador de pH lixiviado da sílica ficou abaixo de 0,1%. A cristalinidade dos sensores produzidos foi inferior a 65%. A comparação dos resultados mostra influência da cristalinidade sobre a atividade dos indicadores de pH. Com os indicadores encapsulados e catálise homogênea a atividade catalítica variou de 1250 até 2040 $\text{kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Zr}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ e na catálise suportada a atividade variou de 710 até 1200 $\text{kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Zr}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Nos mesmos processos, a cristalinidade variou de 51 até 62% e de 46 até 64%, respectivamente. O sensor contendo indicador de pH encapsulado em sílica e incorporado ao PE por catálise homogênea apresentou a maior atividade.

Palavras-chave: polietileno; sensor de pH; encapsulamento; processo sol-gel; catalisador metalocênico

ABSTRACT

This work presents the results of the feasibility study of pH sensors produced with pH indicators encapsulated in silica and coated with polyethylene. The use of metallocene catalysts supported in a mixed/hybrid inorganic-organic system (silica-polystyrene) in polyethylene synthesis was also evaluated.

The developed system showed that polystyrene is incorporated into the silica matrix without presenting a clear phase separation. The catalytic supports showed a specific area of less than $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The polymers showed an increase in crystallinity, which was greater than 80%.

The sensors were produced by adding silica-encapsulated pH indicators (sol-gel method) to the ethylene polymerization. The pH indicator content leached from silica was lower 0.1%. The crystallinity of the produced sensors was less than 65%. The comparison of results shows the influence of crystallinity on the activity of pH indicators. With the encapsulated indicators and homogeneous catalysis, the catalytic activity ranged from 1250 to 2040 $\text{kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Zr}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ and in supported catalysis the activity ranged from 710 to 1200 $\text{kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Zr}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. In the same processes, the crystallinity ranged from 51 to 62% and from 46 to 64%, respectively. The sensor containing pH indicator encapsulated in silica and incorporated into PE by homogeneous catalysis showed the highest activity.

Keywords: polyethylene; pH indicator; encapsulation; sol-gel process; metallocene catalyst

INTRODUÇÃO

O ser humano percebe o ambiente a sua volta através de sensores: olhos, ouvidos, nariz, boca, tato... e, para perceber condições que seus sensores naturais não percebem, desenvolveu outros sensores. Essencialmente, um sensor é um dispositivo que percebe uma condição e a sinaliza utilizando um meio perceptível ao ser humano. Hoje podemos classificar os sensores em dois grandes grupos: sensores "diretos" e aqueles que necessitam de uma "decodificação". Um indicador de pH pode ser considerado um sensor "direto" porque ele percebe uma condição de acidez de um meio e sinaliza, através de uma coloração perceptível ao olho humano. Um espectrômetro UV-Vis é um tipo de sensor que necessita de uma decodificação. Ele possui um mecanismo que percebe a luz UV e um segundo mecanismo que transforma esta percepção em um número ou gráfico, usualmente. Com o desenvolvimento da microeletrônica, em muitos casos, podemos utilizar até um simples telefone celular como decodificador.^{1,2}

Segundo o portal Scopus.com (maio/2021), somente nos últimos 5 anos foram publicados mais de 2000 artigos/ano tendo como palavras-chave "pH sensor". Considerando que sensores de pH são apenas uma fração do universo de sensores e considerando apenas uma das linhas de aplicação (embalagens inteligentes com monitoramento da degradação de alimentos), a Figura 01 mostra o volume de publicações tendo como palavras-chaves "food spoilage"¹, "food spoilage sensor"² e "smart packing"³, "intelligent packing" e "active food packing"⁴ (somados). Cabe lembrar que esta pesquisa não mostra a totalidade das publicações sobre o tema, visto que não existe um consenso sobre a terminologia de sensores para alimentos,

¹ Food spoilage: deterioração de alimentos

² Food spoilage sensor: sensor de deterioração de alimentos

³ Smart/intelligent packing: embalagem inteligente

⁴ Active food packing: embalagem ativa para alimentos

conservação de alimentos e embalagens para alimentos. Estas publicações dão uma idéia do crescente interesse pelo tema.

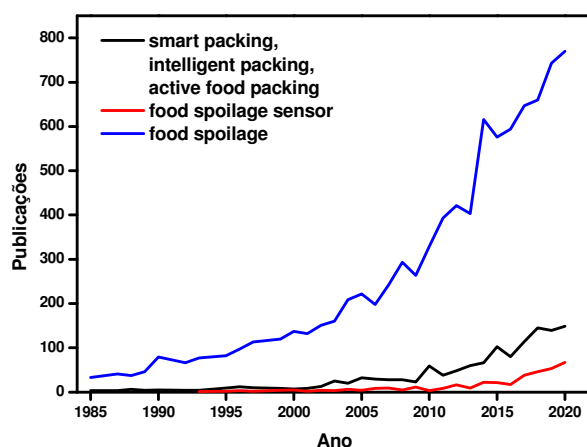


Figura 1. Evolução das publicações sobre embalagens inteligentes e decomposição de alimentos (www.scopus.com em maio de 2021).

Os sensores diretos muitas vezes são adicionados em pequena quantidade diretamente na amostra, o que limita o seu uso em tempo real. Por exemplo, não podemos adicionar um indicador de pH ao leite disponível em uma garrafa, pois o mesmo contamina todo o conteúdo da garrafa. Já os sistemas eletrônicos têm no seu custo a maior limitação. Seria desejado ter em cada embalagem de produto lácteo uma etiqueta monitorando a qualidade do produto e que emitisse um sinal eletrônico indicando a deterioração do produto. Além do custo é importante considerar a disposição final deste sensor eletrônico.^{3,4}

Uma reação química tem a geração dos produtos, obviamente, e muitas vezes alteração do pH. Isto nos permite observar o andamento da reação de duas maneiras: medindo o pH ou medindo o teor de um produto. Uma forma de realizarmos esta medida é com o emprego de indicadores. No desenvolvimento deste trabalho, é considerado sensor um composto/sistema capaz de alterar sua coloração em função da alteração da acidez do meio onde se encontra.

Na literatura existem trabalhos sobre indicadores de pH encapsulados em sílica, sensores poliméricos e sensores eletrônicos, mas todos com suas limitações. No caso de indicadores de pH, é pouco ou nada viável, seu uso em tempo real para monitoramento contínuo visto contaminarem o meio. Quando encapsulados em sílica, a contaminação do meio é reduzida, mas a sílica é de difícil modelagem. Os

sensores poliméricos tendem a produzir alterações perceptíveis na faixa da radiação ultravioleta. Sensores eletrônicos nem sempre são baratos ou viáveis.

A proposta deste trabalho é o estudo da viabilidade do encapsulamento de indicadores de pH em sílica pelo método sol-gel e, em uma segunda etapa, a adição desta sílica ao processo de síntese de polietileno de maneira a obter um indicador de pH encapsulado, mas com possibilidade de moldagem.

A adição do indicador de pH encapsulado em sílica pode ser feito de duas maneiras: durante a polimerização de eteno ou após a polimerização de eteno com o uso de misturadores, como um estrutura, por exemplo. Como sílica obtida pelo processo sol-gel pode ser bastante higroscópica, na mistura após a polimerização é necessário remover esta umidade com o uso de calor. Quando do uso de indicadores de pH naturais, o uso de calor é indesejado pois estes indicadores de pH tem resistência limitada ao calor. Optamos pelo uso da adição durante a polimerização buscando a viabilidade do método também com o uso de indicadores de pH naturais, mesmo estes não sendo utilizados neste trabalho.

Não é objetivo deste trabalho o desenvolvimento de um material para embalagens inteligentes, mas o desenvolvimento de um processo viável. Buscando também um menor processamento do polímero de maneira a facilitar o uso de indicadores de pH naturais, na síntese do polietileno será discutida também a viabilidade de um suporte catalítico misto orgânico/inorgânico para catalisadores metalocênicos buscando o alargamento da distribuição de massa molar.

Assim, em uma primeira etapa, foi desenvolvido e caracterizado o suporte misto pelo processo sol-gel não-hidrolítico. Na segunda etapa, os indicadores de pH foram encapsulados em sílica pelo processo sol-gel hidrolítico. Após o encapsulamento, os indicadores foram incorporados ao polietileno durante a polimerização de eteno por três métodos: por um processo catalítico heterogêneo empregando um suporte misto, por catálise processo catalítico homogêneo e, para comparação, por processo catalítico homogêneo com adição do indicador de pH não encapsulado solubilizado em tolueno.

Em suma, o objeto desta tese a produção de um sensor de pH através da adição de indicadores de pH, encapsulados em sílica pelo processo sol-gel, durante o processo de polimerização de uma matriz de polietileno.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

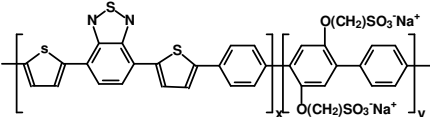
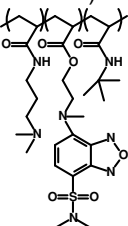
1.1. SENSORES POLIMÉRICOS

Segundo Smith e Thomas sensores baseados em polímeros são macromoléculas que mostram uma alteração mensurável em alguma propriedade em resposta a um estímulo ambiental.⁵ A Tabela 1 ilustra alguns trabalhos publicados no escopo desta temática.

A Tabela 1 mostra o quanto são amplas as possibilidades de monitoramento de parâmetros com o uso de sensores poliméricos. Quando o objetivo é a detecção de grupos/compostos químicos a literatura mostra ser possível não só a detecção qualitativa, mas também quantitativa.

Com o desenvolvimento e popularização da microeletrônica abriu-se uma nova área de desenvolvimento de sensores: sensores que realizam medidas continuamente em tempo real e que tem na saúde humana um grande uso. De maneira não restrita, estes sensores são conhecidos por "*wearable*" e podem ser uma tatuagem, um adesivo, uma lente de contato ocular ou até incorporado à vestimenta.²²

Tabela 1. Exemplos de sensores publicados na literatura recente.

Parâmetro detectado	Composto ativo	Detecção	Referência
Óxido de trimetilaminathylamine N-oxide (TMAO, metabólito associado a doenças)	de Polipirrol (PPy) com impressão molecular	voltametria	6
Hg ²⁺		fluorescência visível potenciometria	7-9
Temperatura	Poli(DMAPAM-co-NTBAM-co-DBDAE) 	fluorescência	10
pH, NH ₃ ,	Antocianinas em carboximetilcelulose	UV-Vis	11
NH ₃	Curcumina encapsulada em tara/poli(álcool vinílico)	visível	12
Efeito piezoelétrico	Poliestireno Polisopreno	eletrônico	13
H ₂ O	2-acrilamido-2-metilpropano modificado com tetraetilortossilicato	impedância	14
Detecção seletiva de íons	Membrana seletiva contendo elastômero de silicone e PU/PVC	voltametria	15
Cisteína	Poli(ácido metacrílico) modificado poli(ácido metacrílico) com impressão molecular	visível voltametria	16,17
pH	Poli(álcool vinílico) modificado com celulose e corante azovinilsulfonil	visível	18,19
Zn ²⁺	poliamina reativa a Zn ²⁺ com detecção por fluorescência	fluorescência	20
Cu ²⁺	Poli(etilenoglicol) modificado com rodâmina	visível	21

1.2. SENSORES SUPORTADOS

Indicadores de pH cujas moléculas são de pequenas dimensões, quando comparadas com polímeros, tendem a ser solúveis e, para evitar a contaminação do

meio, podem ser suportadas ou encapsuladas de maneira a minimizar ou evitar a sua solubilização e conseqüente contaminação do meio.

Considerando uma análise em tempo real, há duas questões a serem consideradas: a solubilidade do indicador e sua toxicidade. Os indicadores de pH são substâncias bem conhecidas, estáveis e podem ser utilizadas isoladamente ou combinadas entre si, mas geralmente apresentam toxicidade. Muitos estudos têm sido publicados com alternativas a estes compostos. Um dos grandes grupos de substâncias em estudo são as antocianinas, betacianinas e naftoquinonas.^{1,11,12,23-38} Estes compostos são abundantes em um grande número de plantas que apresentam um baixo valor comercial. Da mesma forma, é fácil encontrarmos plantas ricas em antocianinas comestíveis, entre as quais podemos citar *Vaccinium corymbosum* L., *Arnebia euchroma*, *Roselle calyx*, *Ipomoea batatas* Lam, *Artemisia sphaerocephala* Krasch., *Morus alba* L., *Lycium ruthenicum* Murr., *Syzygium cumini*.

Estes compostos apresentam como limitantes para seu uso:

- estabilidade limitada, como grande parte dos produtos de origem vegetal;
- a solubilidade pode contaminar o meio;
- por serem obtidos na forma de extratos contendo outros compostos, podem apresentar reações paralelas.

Para tentar resolver estas questões, uma grande linha de pesquisa é a impregnação de um meio com estes indicadores. Podemos citar como meios o amido, celulose, quitosana, poli(álcool vinílico), furcellaran, κ -caragena.^{1,11,12,23-38} Os resultados publicados mostram uma clara atividade frente a alteração do pH do meio, mas de aplicação comercial limitada: a resistência mecânica dos filmes é limitada, existe a possibilidade de solubilização dos filmes e/ou lixiviação do indicador, possibilidade de ação microbiana sobre o filme e o indicador. Buscando melhorar a resistência mecânica destes filmes, alguns autores propõem a adição de compostos nanoestruturados como nanofibras de poli(ϵ -Caprolactona) e poli(ácido láctico-co-ácido glicólico), nanofibras de celulose e nanoesferas de quitosana.³⁹⁻⁴⁴ O uso de nanoestruturas é um campo de pesquisa razoavelmente novo e a biosegurança destas estruturas não é bem conhecida, principalmente a nível celular.

O encapsulamento de indicadores de pH em polímeros sintéticos também é descrito na literatura.⁴⁵ Diferente dos polímeros naturais, os polímeros sintéticos tendem a apresentar menor ou nenhuma solubilidade em meio aquoso. Polímeros

polares são menos hidrofóbicos, porém podem reagir com o meio, dificultando a detecção do analito. A permeabilidade do polímero a gases é outro fator importante no desempenho do sensor.

Também vale citar que existem pesquisas de novos métodos de obtenção de filmes indicadores como impressão por impressoras jato de tinta.⁴⁶

1.3. SENSORES SUPOSTADOS EM SÍLICA

O encapsulamento de indicadores tem duas características muito interessantes: restringe a contaminação do meio pelo indicador (em caso de lixiviação) ou pode-se obter uma liberação controlada.⁴⁷ Também é preciso citar que indicadores de pH podem ser utilizados como moléculas modelo para o estudo do processo de encapsulamento dada a sua estabilidade química e térmica, sua reatividade bastante conhecida, bem como a possibilidade de serem utilizados isoladamente ou combinados com outros indicadores de pH.

A sílica se apresenta uma boa opção de encapsulamento por diversas razões: a sua síntese é simples e de baixo custo, é química e termicamente estável, possui boas propriedades ópticas, pode ser obtida com diversas morfologias bem como tem baixa interferência na reatividade do indicador de pH. Indicadores de pH podem ser encapsulados em diversos outros compostos, mas são poucos os que apresentam a resistência mecânica e inércia química da sílica e sua baixa solubilidade. A limitação básica da sílica é a sua difícil moldagem, pois se apresenta na forma de pó.

Em uma série de trabalhos publicados, Zaggout encapsulou indicadores de pH em sílica obtida pelo processo sol-gel com catálise ácida.⁴⁸⁻⁵² A sílica obtida mostrou boas propriedades ópticas e permeabilidade, enquanto que os indicadores apresentaram atividade após o encapsulamento.

Processo sol-gel também pode ser utilizado para obtenção de sílica gel nanoestruturada para o encapsulamento de indicadores de pH. Os materiais resultantes apresentam aspecto vítreo e capacidade de mudança de cor reversível.⁵³ Islam publicou uma série de trabalhos onde estudou o encapsulamento de indicadores de pH em sílica nanoestruturada obtida pelo processo sol-gel.⁵⁴⁻⁵⁷ Observou que a sílica contendo os indicadores de pH apresentou boas propriedades ópticas e de permeabilidade. Quando está sílica foi depositada sobre uma fibra ótica

mostrou uma rápida resposta ao pH do meio. Em outro trabalho publicado por Ha, antocianinas foram encapsuladas em nanoesferas de sílica e mantiveram a atividade na presença de boratos.⁵⁸

O uso de organosilanos no processo sol-gel permite o refinamento da resposta dos sensores colorimétricos bem como seu tempo de resposta quando preparados pelo processo sol-gel. Jurmanović publicou os resultados do comportamento de vermelho de metila e verde de bromocresol quando encapsulados em sílica modificada com glicidoxipropiltrimetoxisilano (glymo).⁵⁹ O composto gerado foi depositado na forma de filme sobre placas de vidro. Foi observado que o vermelho de metila perde a sua atividade quando encapsulado em sílica/glymo enquanto que o verde de bromocresol manteve a sua atividade. Capeletti também publicou resultados do encapsulamento de indicadores de pH em sílica modificada com vários silanos.⁶⁰ Os resultados mostraram que o tempo de resposta do indicador varia com o silano utilizado e que também pode ocorrer deslocamento da cor observada no indicador.

1.4. NOVAS APLICAÇÕES PARA SENSORES/INDICADORES

O estudo do encapsulamento de indicadores de pH teve um incremento com vistas ao desenvolvimento de um sistema de embalagem que contenha dispositivos que podem ser etiquetas ou "tags" pequenos e baratos que são capazes de adquirir, armazenar e transferir informações sobre as funções e propriedades dos alimentos embalados (materiais ativos/inteligentes).⁶¹ Como recentes exemplos publicados podemos citar: nanopartículas contendo vermelho fenol para a obtenção de um adesivo sensível ao CO₂, uma combinação de acrilamida, gelatina, ácido cítrico e extrato de maçã para embalagens multifuncionais, azul de bromotimol/tetrabutylamônio para embalagens inteligentes sensíveis ao CO₂, uso de organosilanos para ajuste da hidrofobicidade de nanosílicas para embalagens de maçãs.⁶²⁻⁶⁵

1.5. CATALISADORES METALOCÊNICOS

Os catalisadores metallocênicos apresentam três propriedades marcantes: (i) elevada atividade catalítica, (ii) alta estereo-especificidade e (iii) estreita distribuição

de massa molar.⁶⁶⁻⁶⁸ Estas propriedades estão relacionadas a um adequado balanço entre simetria, efeitos estérico e eletrônico no centro metálico do catalisador. A estreita distribuição de massa molar costuma estar associada à melhora das propriedades mecânicas. Em contrapartida, o processamento de polímeros com distribuição de massa molar estreita é dificultado.⁶⁹

Industrialmente, é desejado o controle de distribuição de massa molar proporcionado pelos catalisadores metallocênicos, mas com uma largura de distribuição de massa molar similar a obtida pelos catalisadores Ziegler-Natta. Buscando a obtenção de poliolefinas com distribuição de massa molar mais larga, porém controlada, várias técnicas têm sido estudadas: uso de reatores em série, mistura física de polímeros com distribuição de massa molar diferente, mistura de catalisadores, etc.⁷⁰⁻⁷⁹ A funcionalização do suporte catalítico também modifica as propriedades do polímero resultante, sendo uma alternativa interessante para diversificar as propriedades do polímero.

A partir dos trabalhos de Kaminsky e Sinn focados sobre o uso de metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador de compostos metallocênicos (metal coordenado a dois ligantes orgânicos numa geometria similar a um sanduíche) abriu-se uma nova geração de processos catalíticos.⁸⁰ Esses sistemas catalíticos, denominados de *sítio único*, apresentam alta atividade e conferem maior controle da estrutura molecular se comparados aos catalisadores Ziegler-Natta. O uso de metallocenos, especialmente zirconocenos, em associação ao MAO permite reações de 10 a 100 vezes mais rápidas que aquelas obtidas com o processo Ziegler-Natta.^{81,82} A reatividade destes catalisadores está diretamente ligada ao tamanho dos ligantes (comumente ciclopentadienila, indenila e fluorenila) e à presença de substituintes nestes ligantes.⁸³

Talvez o ponto mais complexo na catálise metallocênica seja a função do cocatalisador. O MAO é considerado cocatalisador, mas a sua dosagem varia de 500 a 10000 vezes a concentração do catalisador. Além disso, não existe uma única dosagem possível, pois mudando a dosagem do cocatalisador pode ocorrer alteração da cinética de reação ou morfologia do polímero obtido. É sabido que sem MAO, a polimerização na presença de catalisadores metallocênicos não ocorre e que a ação do MAO na reação pode ocorrer de diversas maneiras.^{80,84,85} O MAO tem como função a alquilação dos metallocenos halogenados, gerando um complexo ativo.

Uma considerável vantagem do uso de catalisadores metallocênicos quirais é a obtenção de polímeros com alta estero-regularidade. Industrialmente, a produção de polietileno e polipropileno isotático é realizada com o uso de catalisadores suportados. Duas características peculiares à síntese com catalisadores suportados são a menor reatividade do catalisador (devido ao impedimento estérico) e um retardo da etapa de desativação, ambos decorrentes do bloqueio realizado pelo suporte, que atua como se fosse um ligante volumoso. A combinação destas duas características leva à obtenção de polímero com maior massa molar do que aqueles obtidos com catálise homogênea.⁸⁶

Os catalisadores metallocênicos são tradicionalmente compostos solúveis em solventes orgânicos apolares como tolueno. Industrialmente isso é um inconveniente porque leva a processos em solução que necessitam de grandes volumes de solvente, geram "*fouling*"⁵ e implicam maiores concentrações de MAO. Uma opção hoje utilizada para superar estes inconvenientes é o emprego de suporte sólido, levando a processos heterogêneos.

Para um mesmo catalisador metallocênico, as catálises em meio homogêneo e heterogêneo apresentam comportamentos distintos:

- o processo homogêneo costuma apresentar uma queda acentuada na atividade catalítica ao longo da reação;
- no processo heterogêneo são necessárias quantidades consideravelmente menores de cocatalisador;
- no processo homogêneo, a massa molecular (Mw) obtida tende a ser menor do que aquela obtida no processo heterogêneo e esta diferença se acentua com o aumento da temperatura de polimerização;
- no processo homogêneo, são obtidas partículas menores e de menor densidade enquanto que no processo heterogêneo é possível controlar a morfologia das partículas;
- a catálise homogênea com metallocenos produz uma distribuição de massa molar bastante estreita, comparada com outros catalisadores, que torna o processamento do polímero mais difícil;

⁵ *Fouling* no caso se refere ao depósito de polímero nas paredes do reator acarretando mal funcionamento do mesmo.

- o processo heterogêneo apresenta uma atividade catalítica inferior ao processo homogêneo. Esta redução na atividade catalítica costuma ser associada ao impedimento estérico do suporte e desativação de sítios catalíticos.⁸⁷

1.6. SUPORTES INORGÂNICOS PARA CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO

O processo de suporte (imobilização) do catalisador consiste na sua imobilização do catalisador em uma partícula (essencialmente na superfície) inerte e insolúvel no meio reacional. No processo de polimerização de olefinas, o suporte clássico é um material inorgânico: sílica, alumina, zeólitas, sais de magnésio, por exemplo. No suporte com sílica, o metal do catalisador se liga à superfície da sílica através de uma ligação μ -oxo.⁸⁸

Entre os diversos processos para suportar catalisadores metalocênicos em sílica, citamos dois de uso em escala de laboratório pelo nosso grupo de pesquisa, para o suporte de metalocenos em sílica:

- no processo conhecido como "*grafting*" primeiro a sílica é desidratada por 12 h, sob vácuo a 450 °C. Após o resfriamento, é adicionado tolueno e o catalisador dissolvido em tolueno. Após agitação, o catalisador suportado é filtrado e seco sob vácuo. Todo o processo é realizado sob atmosfera inerte.⁸⁹

- no processo não hidrolítico, o catalisador dissolvido em tolueno é misturado com TEOS, SiCl₄ e FeCl₃. A mistura é aquecida sob agitação até completa gelificação. Todo o processo é conduzido sob atmosfera inerte.^{90,91}

1.7. SUPORTES ORGÂNICOS PARA CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO

Além do suporte inorgânico, podem ser utilizados suportes orgânicos, como polímeros. Os métodos publicados são basicamente dois: o metal é complexado com polímeros através de sua ligação com grupos laterais da cadeia principal ou a complexação do catalisador com o polímero através de MAO. A Tabela 2 lista exemplos de métodos publicados de suporte polimérico.

Conforme mencionado na Tabela 2, Kitagawa et al. sintetizaram um poliestireno onde o grupo fenila foi funcionalizado de maneira a permitir a

complexação do zircônio. Utilizando o catalisador produzido na síntese de polipropileno tendo MAO como cocatalisador, o autor propõe que o zircônio pode estar complexado simultaneamente com duas cadeias poliméricas diferentes (Esquema 1). O rendimento obtido variou de 110 a 780 kg_{pol} mol_{Zr}⁻¹ e a polidispersão foi inferior a 3.⁹²

Tabela 02. Exemplos de síntese de metallocenos suportados em matrizes poliméricas

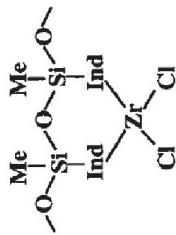
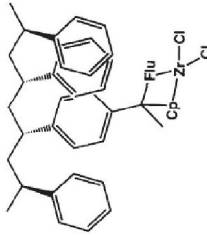
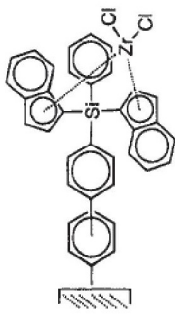
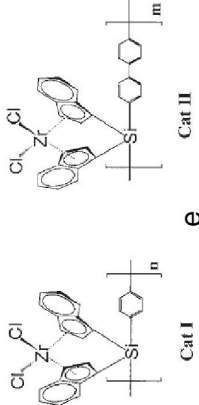
Estrutura	Atividade	Mw/Mn	Referência
<p>Polisiloxano</p> 	<p>Polisiloxano é sintetizado tendo (Ind)₂ZrCl₂ como catalisador ligado na lateral da cadeia de polisiloxano. Variando as condições de polimerização, gerou-se de 40 a 160 kg de PP/ mol Zr.h.</p>	2-7	93
<p>Poliestireno modificado</p> 	<p>CpFluZrCl₂ é complexado nos grupos fenil modificados de poliestireno durante a polimerização do poliestireno. Obteve-se um rendimento de 30 a 160 kg PP/mol Zr. h.</p>	2 - 3	92
<p>Poliestireno modificado</p> 	<p>Esfersas modificadas de PS-co-DVB onde o ZrCl₂ é complexado com grupos Indenila adicionados ao PS. Funciona melhor em altas temperaturas. Obteve-se até 70.000 kg PE/mol Zr.h (150°C, Al/Zr = 50.000, 30 min).</p>	4-12	94
<p>Polisiloxano</p> 	<p>Imobilização de bis(Ind)ZrCl₂ lateralmente a cadeia siloxano durante a síntese do siloxano. Obteve-se até 9000 kg PE/ mol Zr.h.</p>	4-8	95

Tabela 02. Exemplos de síntese de metallocenos suportados em matrizes poliméricas (continuação)

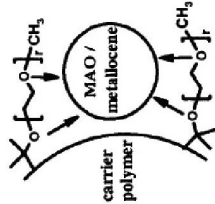
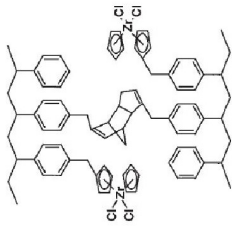
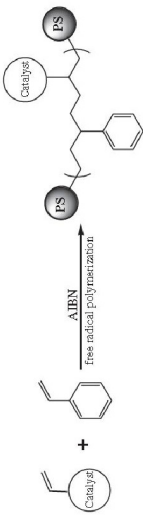
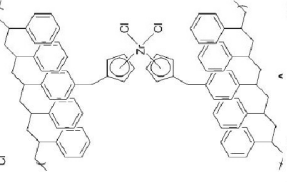
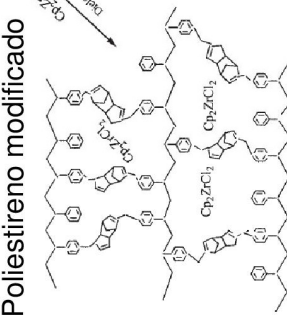
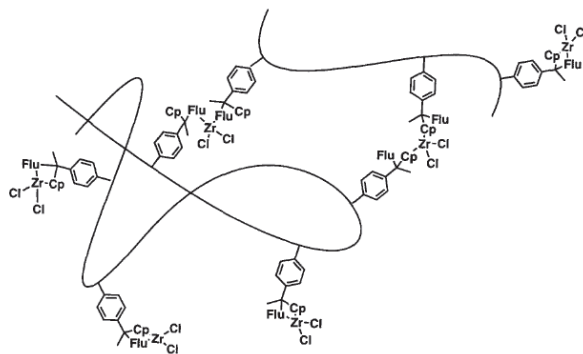
Estrutura	Atividade	Mw/Mn	Referência
 <p>Poliestireno modificado com PEO</p>	<p>Poliestireno-Br sintetizado seguido da adição de PEO na superfície. A mistura catalisador/MAO é adicionada após. Obteve-se até 900 kg PE/ mol Zr.h.bar.</p>		96, 97
<p>Poliestireno-co-acrilamida</p>	<p>Polimerização estireno + acrilamida + DVB seguido da adição de MAO e Cp₂ZrCl₂. Rendimento de até 2000 kg PE/ mol Zr.h. Produtividade similar com a adição de octeno.</p>		98
<p>Poliestireno modificado</p> 	<p>Polimerização inicial de clorometilestireno com estireno e, por sucessivas etapas adiciona-se Cp₂ZrCl₂ à cadeia. Obtém-se até 6000 kg PE/ mol Zr.h.bar. Comparado com Cp₂ZrCl₂ livre, este método apresenta baixo rendimento.</p>	3	99
<p>Poliestireno modificado</p> 	<p>A partir de Cp₂ZrCl₂ com grupos propila no Cp adiciona o catalisador ao poliestireno durante a sua síntese. Obtém-se até 1500 kg PE/ mol Zr.h.</p>		100
<p>Poliestireno-co- N,N-dimetilamina</p>	<p>Esferas de PS-co-DVB e (N,N-dimetilamino)-metil-poli(estireno-co-divinilbenzeno) + (BuCp)₂ZrCl₂. Obtém-se até 2000 g de PE / g catalisador (1,5 h). Amino-PS não funciona.</p>		101

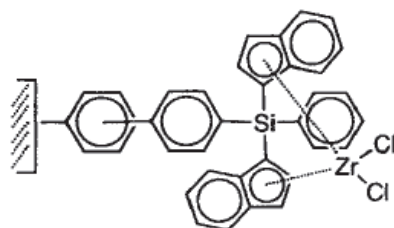
Tabela 02. Exemplos de síntese de metallocenos suportados em matrizes poliméricas

Estrutura	Atividade	Mw/Mn	Referência
<p>Poliestireno modificado</p> 	<p>Polymerização de $\text{ArCp}_2\text{ZrCl}_2$ com estireno</p>		102
<p>Poliestireno modificado</p> 	<p>Parte de clorometilostireno, polimeriza e depois dissolve com Cp_2ZrCl_2 e faz a reação de Diels-Alder. Obtém-se até 1800 kg PE/mol Zr.h na copolimerização com hexeno.</p>		103
<p>Poliestireno-co-2-hidroxi metilmetacrilato</p>	<p>Polimerização de esferas de 2-hidroxi etilmetacrilato + DVB + etilostireno + (sílica pirogênica) seguido da dissolução da sílica e impregnação das esferas com MAO + $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$</p>		104, 105
<p>Poliestireno-co-ácido acrílico</p>	<p>SiO_2 + MMAO + $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ + poliestireno-co-(ácido acrílico)] (PSA). Obtém-se de 60 até 200 kg PE/g Zr.h.</p>	11-18	106
<p>poli(clorometilostireno)</p>	<p>Sintetiza poli(clorometilostireno)-co-DVB e impregna com MAO + $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$. Obtém até 40 kg PE/g Zr.h</p>		107



Esquema 1. Estrutura proposta por Kitagawa onde o catalisador encontra-se ligado simultaneamente a duas cadeias poliméricas diferentes. Reproduzido de Kitagawa et al.⁹²

Hong et al. adicionaram (*rac*-bis(indenil)fenilclorosilano) à superfície de esferas de poliestireno (poliestireno-co-divinilbenzeno) seguido da adição de um grupo ($ZrCl_2$), obtendo um catalisador suportado com estrutura proposta conforme representado no Esquema 2.⁹⁴ Utilizando MAO como cocatalisador na síntese de polietileno, o catalisador suportado resultante atingiu melhor atividade em temperaturas mais altas (até 150 °C). Polimerizando eteno na temperatura de 100 °C obteve um polímero com morfologia esférica.



Esquema 2. Estrutura proposta por Hong para o catalisador ligado ao poliestireno modificado. Reproduzido de Hong et al.⁹⁴

Ban et al. produziram complexos de Zr (IV) com grupos ligantes indenil laterais de cadeias poliméricas e observaram que os catalisadores apresentaram estabilidade a altas temperaturas. A atividade catalítica obtida variou de 200 até 9000 $kg_{PE} mol_{Zr}^{-1} h^{-1}$, enquanto que a polidispersão obtida variou de 4 até 8. Foi observado que o catalisador suportado apresentou boa estabilidade à temperatura (120 °C).⁹⁵

Zhu et al. sintetizaram um poliestireno onde o catalisador metalocênico foi ligado covalentemente à cadeia durante a polimerização do estireno.¹⁰⁸

Koch et al. publicaram os resultados de seu estudo usando partículas de poliéter impregnadas com zirconoceno/MAO. Utilizando MAO como cocatalisador em uma relação $[MAO]/[Zr] = 400$, o autor obteve uma atividade catalítica da ordem de $800 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}_{Zr}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ e uma polidispersão da ordem de 2,5.¹⁰⁹ Nenov et al., em continuação ao trabalho de Koch et al., estudaram o uso de um poliestireno modificado com polióxido de metileno como suporte de metalocenos. Utilizando $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{2MeBenzInd})_2\text{ZrCl}_2)$ e uma relação $[MAO]/[Zr] = 300$ foi obtida uma atividade catalítica de $900 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}_{Zr}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. As polidispersões obtidas ficaram na ordem de 2-3.⁹⁶

Partindo da técnica descrita por Koch e Nenov, Klapper et al. suportaram vários metalocenos variando a funcionalidade da cadeia polimérica. Em seu estudo observou que ocorre a fragmentação do suporte de maneira similar àquela de suportes inorgânicos, como MgCl_2 .⁹⁷ Liu et al. publicaram os resultados de uma variação do método de Koch onde utilizou poliestireno-co-acrilamida-co-divinilbenzeno. A atividade catalítica obtida por ele variou de 800 até $2800 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}_{Zr}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Na síntese de polietileno-co-octeno o rendimento foi da mesma ordem.⁹⁸

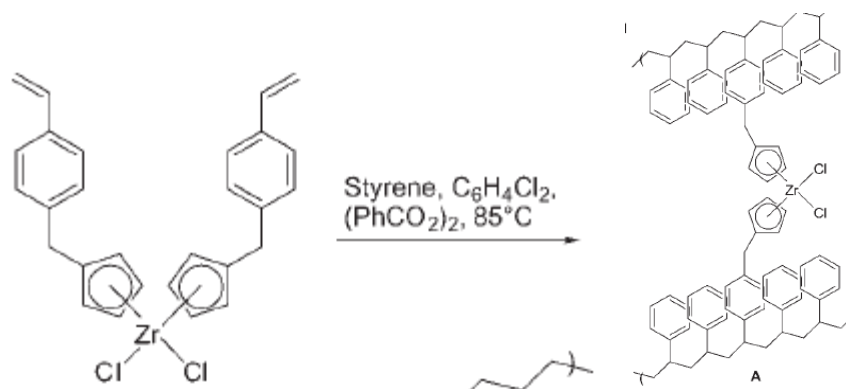
Kishi et al. estudaram a imobilização de $(rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2)$ e $(\text{Ph}_2\text{C}[(\text{Cp})\text{Flu}]\text{ZrCl}_2)$ em esferas de poliestireno (poliestireno-co-divinilbenzeno) e poliestireno modificado com bromo (poliestireno-co-4-bromoestireno). No estudo foi utilizado borato (também suportado em poliestireno) como cocatalisador⁶ na proporção $\text{Zr}/\text{B}=1$. Também foi utilizado triisobutilalumínio como cocatalisador. O sistema proposto apresentou atividade baixa (menor que $100 \text{ g}_{PE} \text{ mol}_{Zr}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e baixa relação M_w/M_n (menor que 3). Os melhores resultados observados com o sistema proposto foram com pré-ativação do sistema catalítico. Quando foi utilizada uma relação $\text{Al}/\text{Zr}= 40$, o rendimento obtido também foi baixo, mas as partículas do polímero obtido reproduziram a forma do suporte.¹¹⁰

Stork et al. ancoraram o catalisador metalocênico em PS (modificado pela adição de um grupo ciclopentadienila ao anel benzênico do PS). Esta configuração permite também a reticulação do PS via reação de Diels-Alder. A atividade catalítica

⁶ Boratos também podem ser utilizados com cocatalisadores em substituição ao MAO com a vantagem de ser necessária uma relação $\text{Zr}:\text{Bo} 1:1$ molar ao invés de uma relação $\text{Zr}:\text{Al} 1:1000$ molar ou mais como no caso do uso de MAO.

obtida foi baixa comparada com a catálise homogênea nas mesmas condições, porém foi possível obter um suporte esférico que replicou a morfologia no polietileno.⁹⁹

Hok et al. propuseram a adição de um metalloceno ao poliestireno durante a polimerização do estireno, conforme Esquema 3.¹⁰²



Esquema 3. Processo de suporte de catalisador em polímero proposto por Hok. Reproduzido de Hok et al.¹⁰²

Miguel et al. estudaram a complexação de catalisadores metallocênicos com poliestireno. Inicialmente, o autor propôs a adição de um "espaçador" (tetraetilenoglicol) na superfície do poliestireno e o metal seria ligado na extremidade deste "espaçador". A atividade obtida foi baixa e não houve replicação da morfologia do suporte (obteve-se "noodle-like").¹¹¹ Em publicação posterior obtiveram melhora na atividade catalítica em função do "espaçador" utilizado, mas também não obtiveram morfologia esférica.¹¹² Este trabalho também mostrou que, para um mesmo metal, a atividade varia com a ligação metal-suporte e que a polidispersão varia inversamente com a atividade.^{113,114}

Chung et al. estudaram o comportamento de (Cp_2ZrCl_2) , $[Ind]_2ZrCl_2$ e $(CH_3)_2Si[Ind]_2ZrCl_2$ suportados em esferas de poliestireno. Os resultados mostraram que a temperatura é o fator mais importante na atividade catalítica. Também observou-se que a cinética da reação de polimerização assemelha-se a um sistema com dois sítios ativos.^{107,115}

Wang et al. adicionaram grupos ciclopentadienil ao poliestireno e, na sequência, reticularam este poliestireno via reações de Diels-Alder na presença de Cp_2ZrCl_2 . Foi observado que a reação de polimerização tem um início mais lento que

no uso de catalisadores convencionais e que o grau de reticulação do poliestireno determina a atividade catalítica.¹⁰³

Hong et al. publicaram os resultados de um processo onde o catalisador foi encapsulado em esferas de PS-co-DVB e PS funcionalizado com N,N-dimetilamina (amino-PS). Em seus estudos, os autores obtiveram um bom rendimento com morfologia esférica das partículas de polímero obtido, sem geração de "*fouling*".¹⁰¹

Com base nos diferentes sistemas apresentados, há possibilidade do Zr(IV), atuando como ácido de Lewis, presente na composição de diversos metallocenos, estabelecer uma ligação covalentemente com uma cadeia polimérica, mas a atividade catalítica obtida é baixa. O poliestireno pode ser utilizado tanto na ligação covalente do catalisador como no encapsulamento. O MAO também é o melhor cocatalisador quando é utilizado o suporte polimérico do catalisador metalocênico.

O suporte polimérico apresenta algumas limitações:

- monômeros mais reativos como propeno produzem polímeros pouco densos;
- a rápida fragmentação do suporte acaba por não permitir a replicação da forma do suporte;
- para a ligação do catalisador ao polímero, é preciso que um dos substituintes seja ciclopentadienil;
- possibilidade de reações paralelas.
- por sua natureza, o suporte polimérico apresenta uso limitado em relação à temperatura e solventes quando se deseja replicar a forma do suporte.

Por estas questões, a complexação do catalisador com o polímero parece ser mais promissora. A presença de grupamentos éter favorece a complexação de catalisadores com o polímero, mas estes grupos não são suficientemente nucleofílicos e este tipo de suporte tende a gerar "*fouling*".

O uso de nanopartículas de PS funciona com eteno, mas não funciona com propeno.⁷⁹

Os trabalhos publicados na literatura científica mostram que o suporte orgânico para catalisadores metalocênicos, comparado com os suportes inorgânicos tradicionais, tem um desempenho inferior, produzindo menos polímero e um polímero com menos massa molar. Considerando isto, nos questionamos se é viável a produção de um suporte misto orgânico/inorgânico para um catalisador metalocênico. E, se viável, este suporte misto é capaz de produzir um polímero com

uma distribuição de massa molar mais larga que a obtida com o uso de um suporte inorgânico de sílica.

O desenvolvimento de técnicas de conservação dos alimentos foi um grande salto na evolução humana e, apesar de ser um tema que remonta os primórdios da humanidade, continua sendo objeto de pesquisa. Hoje é feito uso de técnicas de conservação de alimentos associadas ao uso de embalagens que evitem a contaminação dos alimentos. Embalagens inteligentes não apresentam interesse é apenas econômico, mas também são parte importante da segurança alimentar. Embalagens que, não só prolonguem a vida útil do alimento, mas também garantam a integridade do alimento são cada vez mais desejadas. Uma das abordagens é a introdução de indicadores da condição do alimento, muitas vezes tratados sob a denominação de "embalagens inteligentes". Ao sair da indústria, o alimento traz consigo um prazo de validade, que por questões de segurança, geralmente é inferior ao início da degradação do alimento. As chamadas "embalagens inteligentes" podem auxiliar na redução de riscos bem como de desperdício. Um alimento embalado corre diversos riscos de contaminação, entre eles: contaminação não usual no processo produtivo (e por isso, nem sempre detectada pelo controle de qualidade), degradação devido à avaria na embalagem, manuseio em condições fora de controle... Nestas situações as "embalagens inteligentes" são uma opção. Neste trabalho consideramos embalagem inteligente um sistema que permite a tomada de decisão de maneira a aumentar a vida útil, que informa uma condição, melhora a qualidade e informa danos através de técnicas inteligentes.¹¹⁶ Considerando isto, podemos dizer que a diferença entre uma embalagem convencional e uma inteligente é a presença de sensor ou sensores na embalagem inteligente. De maneira resumida, este sensor é uma estrutura (que pode ser somente um composto ou um sistema complexo) capaz de perceber uma condição específica e indicar esta condição. Para a leitura desta indicação, pode ser necessário um outro dispositivo ou não. No caso de alimentos, queremos saber se estão próprios para o consumo ou não. Um simples sim ou não é a resposta desejada. O processo de decomposição de alimentos normalmente é acompanhado pela variação de pH e indicadores de pH são bem conhecidos.

Para ser incorporado a uma embalagem como sensor, o indicador de pH deve satisfazer algumas condições básicas: não pode contaminar o alimento, deve ter resistência mecânica para suportar o manuseio da embalagem e deve possuir

dimensões que permitam a leitura da informação. Considerando o universo dos indicadores de pH, é difícil de encontrar algum indicador que seja moldável para ser incorporado a uma embalagem. Em função disto, pode ser feito uso de outras técnicas como encapsulamento e/ou deposição de filmes finos. A técnica de encapsulamento é particularmente interessante, pois contribui para evitar o arraste do sensor para o alimento. O encapsulamento em sílica mantém a atividade do indicador de pH e inibe a sua lixiviação. Porém, a sílica não é um material de fácil moldagem.

Sabendo-se que o polietileno é um material inerte, moldável, possui uma larga faixa de propriedades mecânicas, atende às especificações da indústria de alimentos, é permeável a gases, é compatível com sílica e tem baixa toxidez. Também sabendo que a simples mistura de sílica com polietileno no estado fundido requer um elevado domínio do processamento do polietileno, pois a sílica obtida por sol-gel é higroscópica. Esta água adsorvida na sílica tende a formar bolhas durante o processamento do polietileno. O processo de moldagem do polietileno envolve temperaturas superiores a 100°C, fazendo da adição de indicadores de pH no processo de moldagem uma técnica pouco atrativa.

Considerando todas as limitações e necessidades do uso de sensores aqui expostos, deseja-se responder às seguintes perguntas:

- É tecnicamente viável a adição de um indicador de pH encapsulado em sílica a uma matriz de polietileno?
- É possível realizar esta adição durante o processo de síntese do polietileno?
- Se na síntese do polietileno for empregado um catalisador metalocênico suportado em um suporte misto (orgânico/inorgânico) obtemos um alargamento da distribuição de massa molar do polímero?
- Este indicador de pH encapsulado em sílica e incorporado a uma matriz de polietileno se mantém ativo?
- A sua atividade é reversível?
- É possível observar esta atividade a olho nu?

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Investigar as potencialidades e limitações do uso de um indicador de pH encapsulado em sílica e posteriormente incorporado a uma matriz de polietileno durante a síntese do polietileno (*in situ*).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito da natureza dos domínios orgânicos e inorgânicos presentes em um suporte misto para catalisadores metallocênicos sobre a estrutura do polietileno.

- Correlacionar as características do suporte do catalisador com a atividade catalítica dos sistemas de polimerização.

- Caracterizar e correlacionar as propriedades do indicador de pH encapsulado em sílica com sua atividade.

- Correlacionar as características da sílica e do polietileno com a atividade do indicador de pH.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. LISTA DE REAGENTES

4-Nitrofenol 99% (CAS 100-02-7), Aldrich

Ácido acético 99% (HAc, CAS 64-19-7) (), Nuclear

Ácido clorídrico 36% (HCl, CAS 7647-01-0), Nuclear

Argônio 5.0, White-Martins

Azul de bromotimol 95% (CAS 76-59-5), Aldrich

Cloreto de diciclopentadienilzircônio 99,9% ((Cp₂ZrCl₂), CAS 1291-32-3),
Aldrich

Cloreto de Ferro (III) 98% (FeCl₃, CAS 7705-08-0), Neon

Etanol 96° GL, Nuclear

Eteno 2.5, White-Martins

Fenolftaleína 98% (CAS 77-09-8), Aldrich

Solução de hidróxido de amônio 28-30% (NH₄OH, CAS 1336-21-6), Nuclear

Metilaluminoxano 10% em tolueno (MAO, CAS 206451-54-9), Aldrich

Poliestireno (PS) Mn = 63000 Mn/Mw = 1,1

Sódio metálico 98%, Synth

Tetracloroeto de silício 98% (SiCl₄, CAS 10026-04-7), Merck

Tetraetilortosilicato 98% (TEOS, CAS 78-10-4), Aldrich

Tetraisobutildialuminoxano 10% (TIBAO, CAS 998-00-5), Chemtura

Tolueno 99% (CAS 108-88-3), Nuclear

Verde de bromocresol 95% (CAS 76-60-8), Aldrich

Vermelho fenol 99% (CAS 143-74-8), Aldrich

3.2. SÍNTESE DOS SUPORTES CATALÍTICOS, POLÍMEROS E SENSORES

3.2.1. Suporte do Catalisador I

Aproximadamente 100 mg de poliestireno (PS1) comercial ($M_n = 63000$, $M_w = 230000$, não reticulado, previamente seco sob vácuo à temperatura ambiente por 8 horas) foram adicionados a um frasco de Schlenk com 1 mL de tolueno seco. Esta mistura foi mantida sob atmosfera inerte e agitação em temperatura ambiente por 12 horas, até à dissolução do PS. Após a dissolução do PS, 70 mg de diclorobis(ciclopentadienil)zircônio (IV) (Cp_2ZrCl_2) dissolvidos em 1 mL de tolueno foram adicionados. A mistura foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 4 horas. Após, foram adicionados 50 mg de cloreto de ferro (III) dissolvidos em 4,5 mL de tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas em temperatura ambiente antes da adição de 2,5 mL de tetracloreto de silício (IV) ($SiCl_4$). A mistura foi aquecida a 60 °C e mantida sob agitação por 24 horas. Após a gelificação, os resíduos de solventes foram removidos com vácuo a 60 °C por 8 horas. O catalisador suportado foi moído e peneirado para obtenção de um pó com granulometria inferior a 53 μm . Todo o processo de imobilização/heterogeneização foi realizado sob atmosfera de argônio 5.0.

3.2.2. Suporte do Catalisador II

Aproximadamente 100 mg de poliestireno (PS2) comercial (Styragel HR3, Waters, massa molar 500 - 30K, partícula esférica, diâmetro 5 μm) foram adicionados a um frasco de Schlenk com 1 mL de tolueno seco. Esta mistura foi mantida sob atmosfera inerte e agitação em temperatura ambiente por 24 horas. Após foi adicionado 1 mL de tetraisobutildialuminoxano (TIBAO) e mistura foi mantida sob agitação por uma hora, a qual foram adicionados 70 mg de diclorobis(ciclopentadienil)zircônio (IV) (Cp_2ZrCl_2) dissolvidos em 1 mL de tolueno. A mistura foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 12 horas. Após, foram adicionados 50 mg de cloreto de ferro (III) dissolvidos em 4,5 mL de tetraetilortosilicato. A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas em temperatura ambiente antes da adição de 2,5 mL de tetracloreto de silício (IV) ($SiCl_4$). A mistura foi aquecida a 60 °C e mantida sob agitação por 24 horas. Após a gelificação, os resíduos de solventes foram removidos com vácuo a 60 °C por 8 horas. O catalisador suportado foi moído e peneirado para obtenção de um pó com granulometria inferior

a 53 μm . Todo o processo de imobilização/heterogeneização foi realizado sob atmosfera de argônio 5.0.

3.2.3. Síntese de Polietileno

A polimerização de eteno foi conduzida em um reator de inox com capacidade de 100 mL, provido de agitação mecânica e aquecimento, utilizando-se tolueno como solvente. Após a adição de 50 mL de tolueno, 0,4 g de catalisador suportado e metilaluminoxano (MAO) suficiente para atingir $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500$, a pressão de eteno foi aumentada até 3 bar e a temperatura do reator foi ajustada para 80 °C. Após uma hora, o polímero obtido foi retirado do reator e lavado com uma solução 10% de HCl em etanol e seco.

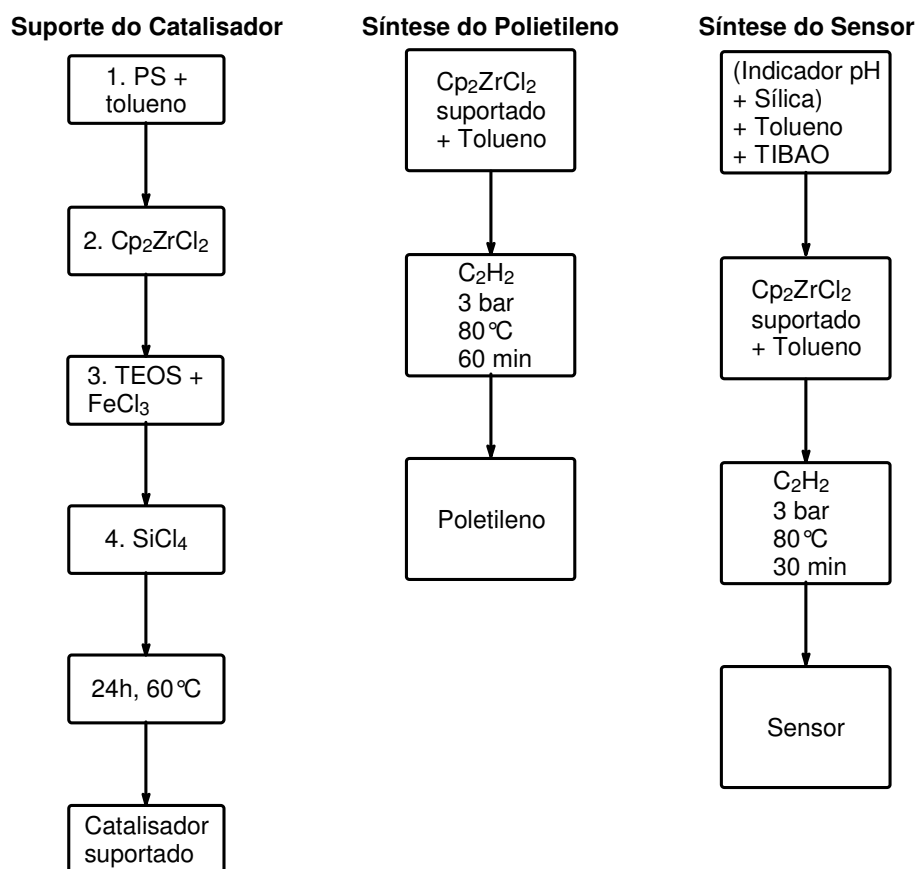
3.2.4. Encapsulamento de Indicadores de pH

Os indicadores foram encapsulados em sílica pelo processo sol-gel. Numa reação típica, 30 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) e 15 mL de HCl 1M foram misturados com agitação mecânica à temperatura de 40 °C. Ao ser observado o aumento da viscosidade do meio reacional foi adicionado o indicador (5×10^{-4} mol). Os reagentes foram mantidos sob agitação com aquecimento por 24 horas. Após esse período, o indicador encapsulado foi seco a 60 °C por 48 horas. Depois de seco, o indicador encapsulado foi moído e peneirado até obter-se uma granulometria inferior a 53 μm .

3.2.5. Síntese de Sensores de pH

Os indicadores de pH encapsulados foram adicionados à síntese do polietileno *in situ*. Antes do revestimento, a quantidade de indicador a ser utilizada foi lavada com etanol para remoção dos resíduos de indicador não encapsulado. O indicador foi, então, seco sob vácuo por 12 horas para remoção completa do etanol. Com auxílio de 50 mL de tolueno previamente seco por refluxo com sódio metálico, o indicador encapsulado (4×10^{-3} mols de indicador de pH/mol de TEOS) foi transferido para um reator de inox com capacidade de 100 mL, provido de agitação mecânica e aquecimento. Ao reator foram adicionados 2 mL de TIBAO, para remoção de resíduos de água e outros contaminantes. Após foram adicionados ao reator 1 mL de metilaluminoxano (MAO) 7% e $4,2 \times 10^{-6}$ mols de diclorobis(ciclopentadienil)zircônio (IV) (Cp_2ZrCl_2) e eteno até a pressão de 3 bar. O

reator foi então aquecido até 80 °C e mantido sob agitação por 30 minutos. Após esse tempo, o polímero obtido foi retirado do reator e lavado com etanol e seco.



Esquema 4. Fluxograma dos procedimentos experimentais para suporte do catalisador, síntese do polietileno e síntese do sensor.

3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os catalisadores suportados foram prensados com KBr para a obtenção de pastilhas e, após, foram analisados em um espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (IR-FTIR), utilizando 24 varreduras de 4000 até 400 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} (modelo IRPrestige 21, Shimadzu) no modo transmissão. Para as análises no modo reflexão (Attenuated Total Reflection, ATR) as amostras foram analisadas sem preparação utilizando 24 varreduras de 4000 até 400 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} (modelo Alpha, Bruker).

3.3.2. Porosimetria de Nitrogênio (métodos BET e BJH)

As isotermas de adsorção de N₂ foram realizadas em um equipamento Micrometrics Tristar II 3020. Os catalisadores foram previamente mantidos a 80 °C durante 48 horas sob vácuo. A área específica foi determinada usando o método N₂ - 196 °C no intervalo de $0,01 < P/P_{atm} < 0,35$.¹¹⁷ O diâmetro médio de poro foi calculado usando o método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) com padrões Halsey aplicados aos dados de adsorção.¹¹⁸ O volume de poro foi calculado usando o método BJH.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica em um equipamento TA Instruments modelo Q50, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.

3.3.4. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)

As amostras dos catalisadores suportados obtidos foram analisadas por SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil) utilizando um comprimento de onda de 1,488 nm, monocromador de silício e colimação pinhole. As amostras foram condicionadas em suporte de aço inox fechado com fita Kapton®. Os resultados obtidos foram corrigidos utilizando-se uma célula vazia como referência. O detector CCD (MAR 160) foi disposto a 1549,8 mm e 2245,7 mm de distância da amostra. As imagens bidimensionais foram convertidas em espectros utilizando o software FIT2D (European Synchrotron Radiation Facility, França). Os dados obtidos foram analisados pelo método Unified Fit⁵⁸.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/SEM)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um microscópio EVO-50 – Zeiss utilizando um detector Everhart-Thornley para elétrons secundários e filamento de tungstênio. As amostras foram depositadas sobre fita de carbono e metalizadas com ouro. A tensão para aceleração do feixe e a magnificação estão especificadas em cada imagem.

3.3.6. Atividade Catalítica

A atividade catalítica foi determinada como a razão da massa de polímero obtida pela quantidade de mols (teórica) do metal de transição vezes a pressão do monômero utilizada vezes o tempo de reação.

$$\text{Ativ. Cat.} = \frac{M_{pol}}{n_{Zr} \cdot t \cdot P} \quad \text{Equação 1}$$

Onde M_{pol} é a massa de polímero obtida (kg)

n_{Zr} é o número de mols do metal de transição, no caso Zr

t é o tempo da reação de polimerização (horas)

P é a pressão do monômero de eteno utilizada (bar)

3.3.7. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

As propriedades térmicas: temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), bem como as entalpias destes processos dos polímeros sintetizados, foram avaliadas em um calorímetro exploratório de varredura TA Instruments modelo Q20. As medidas foram realizadas sob atmosfera inerte de N_2 , entre 0°C e 180°C com uma taxa de aquecimento de 20°C . O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes para eliminação da história térmica da amostra. Para determinação dos parâmetros, somente o segundo aquecimento foi considerado. As amostras utilizadas foram na forma de pó. O grau de cristalinidade dos polímeros foi calculado a partir da relação $X_c = 100 \times \Delta H_f / \Delta H_f^\circ$, onde X_c representa o grau de cristalinidade, ΔH_f a entalpia de fusão da amostra e ΔH_f° o calor de fusão do polietileno 100% cristalino, 293 J g^{-1} .

3.3.8. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar média numérica (M_n) e massa molar ponderal (M_w) e a polidispersão dos polímeros foram determinadas utilizando-se um cromatógrafo de permeação em gel (GPC) PL Modelo 220 equipado com um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV). O cromatógrafo foi calibrado utilizando-se uma série de padrões de poliestireno monodispersos. Como solvente

foi utilizado 1,2,4 triclorobenzeno (grau HPLC). Adicionou-se 0,1 g L⁻¹ de hidroxitolueno butilado (BHT).

3.3.9. Lixiviação

Após o encapsulamento dos sensores em sílica, foi tomada uma alíquota de 2 g do material obtido (moído e peneirado) que foi lavada com duas alíquotas de 50 mL de etanol. O teor de indicador de pH lixiviado foi quantificado por UV-Vis.

3.3.10. Atividade dos sensores

A atividade dos corantes foi avaliada por UV-Vis (Cary 100, Varian) determinando a variação de cor no espaço de cores CIELAB (International Commission on Illumination) L*a*b* usando o padrão D65 Standard Illuminant . As amostras, na forma pó e pastilha, foram analisadas por reflexão. A cor de cada amostra foi medida em 5 condições:

- cor original;
- cor após 24 horas de exposição a vapores de HCl concentrado (36%);
- cor após 24 horas de exposição a vapores de HCl concentrado (36%) seguidas de 24 horas de exposição a vapores de uma solução de NH₄OH 28%;
- cor após 24 horas de exposição a vapores de uma solução de NH₄OH 28%;
- cor após 24 horas de exposição a vapores de uma solução de NH₄OH 28% seguidas de 24 horas de exposição a vapores de HCl concentrado (36%).

O Anexo I apresenta alguns aspectos do método CIELab em maiores detalhes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente é apresentada a caracterização dos catalisadores suportados quanto à estrutura, seguida da caracterização da atividade catalítica e dos polímeros obtidos. Na seqüência é apresentada a caracterização dos sensores de pH, atividade catalítica obtida na presença destes sensores e a atividade dos sensores revestidos de PE.

O primeiro sistema testado consistiu na dissolução do poliestireno em tolueno com subsequente adição de MAO e (Cp_2ZrCl_2), o que se mostrou inviável. A adição do MAO acarretou a precipitação do PS e mesmo com agitação prolongada e aquecimento não foi possível redissolver o polímero. Em função destes resultados, passou-se ao suporte do catalisador sem a adição de MAO.

Os catalisadores suportados foram caracterizados por FTIR, porosimetria de nitrogênio, TGA e SAXS. Foi avaliada ainda a atividade catalítica na síntese de polietileno. Os polímeros obtidos foram caracterizados por DSC e GPC.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS

4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os catalisadores suportados foram caracterizados inicialmente por FTIR. A Figura 2 mostra os espectros de infravermelho característicos de três suportes com diferentes teores de poliestireno (0, 5 e 30 % de poliestireno) e, no detalhe, a região de 1300 a 800 cm^{-1} onde são observadas as bandas características de estiramento $\nu_{\text{Si-O}}$.¹²⁰⁻¹²³

A Figura 3 mostra a região de 900 até 650 cm^{-1} do espectro de FTIR de alguns catalisadores suportados em sílica/PS.

Na Figura 3 pode-se observar uma banda em 700 cm^{-1} ("bending" *cis*-C-H fora do plano) que aumenta com o teor de poliestireno. Considerando que esta banda é característica do poliestireno, a sua observação mostra que o poliestireno está presente no suporte do catalisador. Outra banda característica do poliestireno está localizada em 750 cm^{-1} (CH_2 "rocking"), mas ela aparece sobreposta a uma banda em 800 cm^{-1} que corresponde a uma deformação angular $\delta(\text{Si-O-Si})$.

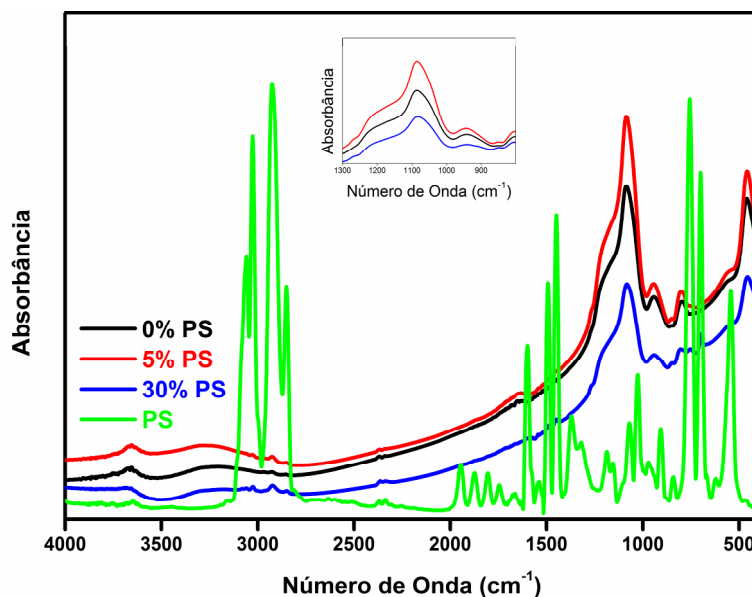


Figura 2. Espectros na região de infravermelho de catalisadores suportados em sílica/PS. Detalhe: ampliação da região de 1300 até 600 cm^{-1} .

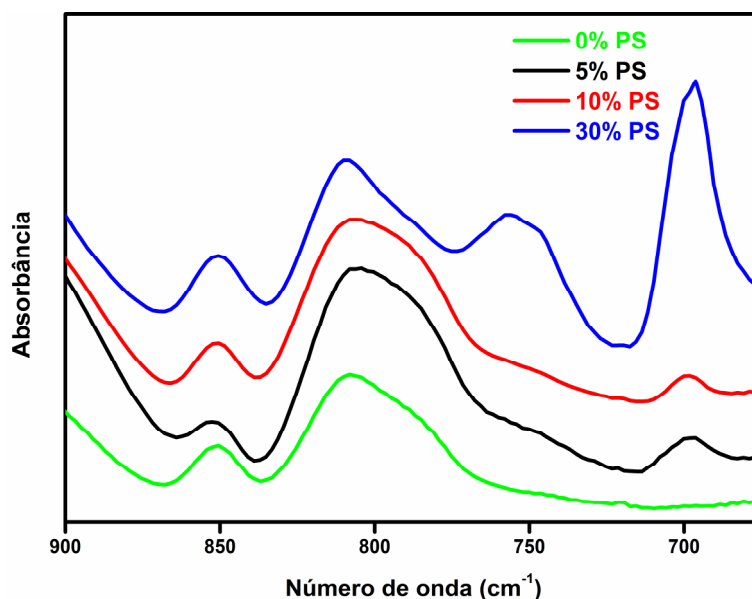


Figura 3. Detalhe de espectros característicos de FTIR na região de 900 cm^{-1} até 650 cm^{-1} dos suportes obtidos.

Na região de 1300 a 800 cm^{-1} (detalhe da Figura 3) do espectro podem ser observados os estiramentos assimétricos Si-O (ν_{as} Si-O) dos grupos siloxano da sílica. Na região de 1250 até 1000 cm^{-1} são observados os sinais característicos da sílica. Estes sinais são compostos de dois modos vibracionais (longitudinal, LO e, transversal, TO). O arranjo “clássico” da sílica é de anéis siloxano de quatro membros (SiO_4) e seis membros (SiO_6). Devido à proximidade das regiões de absorção os sinais dos diversos modos de vibração podem aparecer sobrepostos e podem ser resolvidos por deconvolução Gaussiana. Para isso, as bandas consideradas são: 1220 cm^{-1} [ν_{as} Si-O] (LO_6), 1139 cm^{-1} [ν_{as} Si-O] (LO_4), 1095 cm^{-1} [ν_{as} Si-O] (TO_4) e 1075 cm^{-1} [ν_{as} Si-O] (TO_6).¹²¹

A fração composta de anéis de seis membros pode ser calculada como:

$$\% (\text{SiO}_6) = \frac{A_{\text{LO}_6} + A_{\text{TO}_6}}{A_{\text{LO}_6} + A_{\text{TO}_6} + A_{\text{LO}_4} + A_{\text{TO}_4}} \quad \text{Eq. 2}$$

onde A é a área das bandas obtida na deconvolução.¹²¹

A Figura 4 ilustra um espectro característico de FTIR na região de 1300 até 1000 cm^{-1} e as curvas obtidas pela deconvolução do espectro.

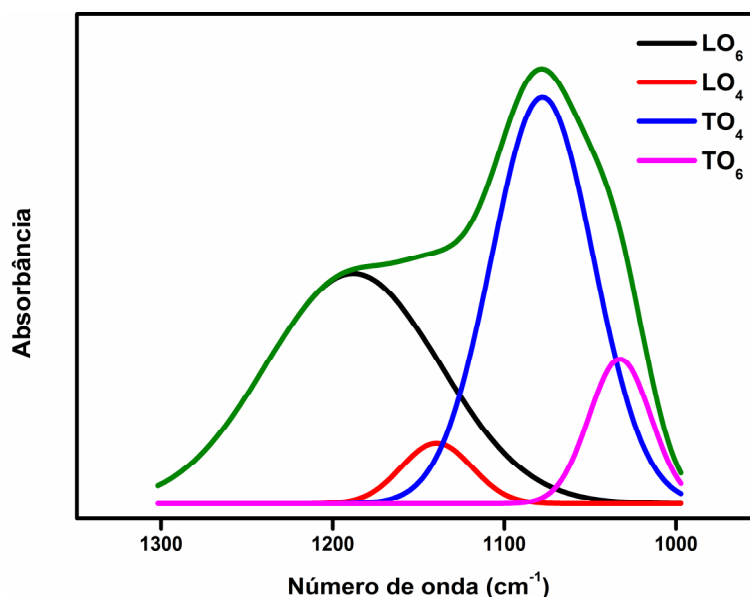


Figura 4. Ilustração da deconvolução de um espectro de infravermelho característico dos catalisadores suportados obtidos.

O efeito sobre a estrutura da sílica da presença de PS e da relação $[TEOS]/[SiCl_4]$ utilizada na síntese do suporte pode ser avaliado pela alteração no teor de anéis de seis membros $(SiO)_6$. A Figura 5 mostra o comportamento observado.

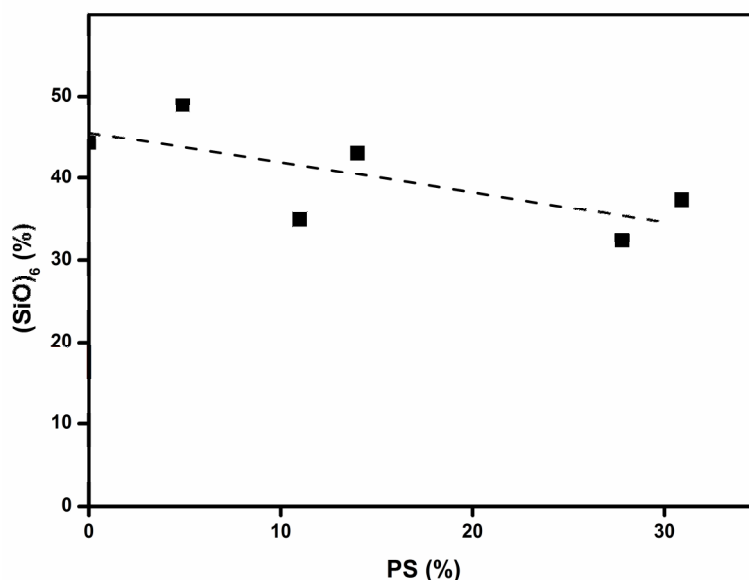


Figura 5. Relação teor de PS no suporte do catalisador e teor estruturas $(SiO)_6$.

Os resultados mostram uma ligeira redução da fração de anéis $(SiO)_6$ com o aumento do teor de poliestireno. Talvez, a presença de PS no meio dificulte a polimerização dos grupos siloxanos entre si, acarretando a formação preferencial de agrupamentos cíclicos menores $(SiO)_4$.

4.1.2. Porosimetria de Nitrogênio

Os suportes também foram caracterizados por porosimetria de nitrogênio (conforme método descrito por Brunauer, Emmett e Teller). A Figura 6 mostra alguns dos resultados obtidos.

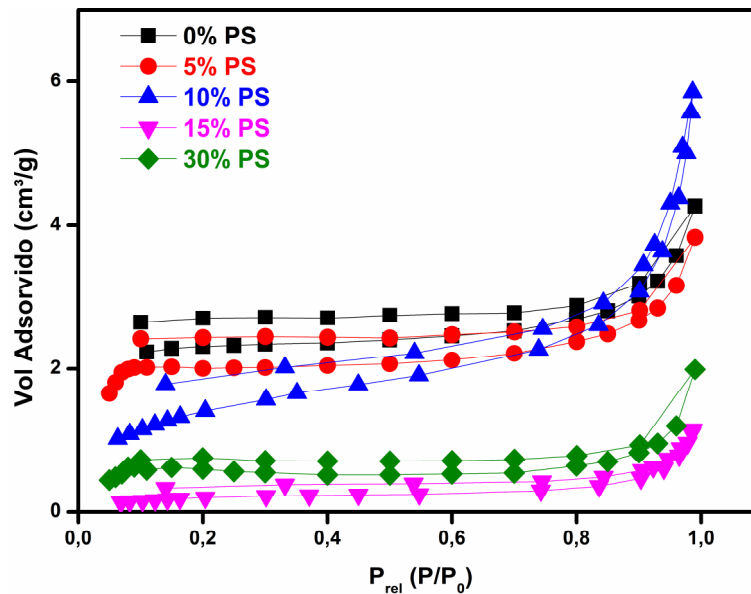


Figura 6. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ dos suportes de catalisador contendo 0, 5, 10, 15 e 30% de PS.

Conforme a classificação IUPAC, as isothermas correspondem ao tipo II características de materiais não porosos ou macroporosos onde nem sempre a monocamada é perfeitamente distinguível.¹²⁴ A interação adsorvente-adsorvido é fraca. Os resultados de dessorção se mostraram inconclusivos. Segundo mesmo trabalho publicado pela IUPAC, este tipo de comportamento é muitas vezes decorrente da formação de estrangulamentos nos poros ("neck", o poro possui grandes dimensões, mas se conecta à superfície externa através de canais de pequenas dimensões, formato similar a uma garrafa). A Tabela 3 detalha os resultados obtidos nas análises de porosimetria de nitrogênio.

De acordo com a Tabela 3, os resultados obtidos sugerem que o suporte obtido apresenta dois tipos de poros: parte dos poros possui dimensões classificadas como macroporos e parte dos poros apresentam um estrangulamento. Como a técnica do ensaio não nos permite observar separadamente ambos os tipos de poros as conclusões obtidas pela análise ficam prejudicadas e as dimensões dos poros são consideradas apenas como referência, pois tem confiabilidade limitada. Estes resultados estão na mesma ordem de grandeza de outros resultados obtidos pelo no grupo de pesquisa.⁹⁰

Tabela 3. Resultados de porosimetria de nitrogênio.

Amostra	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro de Poro* (Å)	Volume de Poro ** (cm ³ g ⁻¹)
0% PS	23	140	2,05x10 ⁻³
5% PS	19	45	1,21x10 ⁻²
10% PS	2	80	8,92x10 ⁻³
15% PS	1	87	1,74x10 ⁻³
30% PS	2	160	9,35x10 ⁻⁴

* Diâmetro médio de poro (Adsorção, 4V/A, BJH), ** Volume Acumulativo de poros entre 20 e 500 Å de diâmetro (BJH, adsorção).

4.1.3. Análise Termogravimétrica dos catalisadores suportados

Os catalisadores suportados também foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA). A Figura 7 mostra os resultados do poliestireno puro, do suporte sem poliestireno e do suporte contendo 5% de poliestireno.

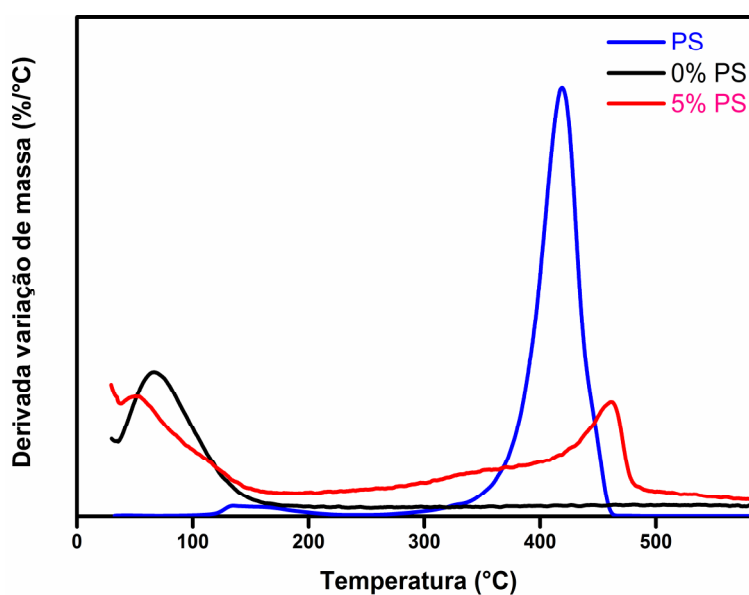


Figura 7. Termogramas característicos de análise termogravimétrica dos catalisadores suportados e do poliestireno.

De acordo com a Figura 7, pode-se observar que as amostras com sílica têm uma primeira perda de massa abaixo de 150°C devida à perda de água adsorvida. Esta água foi adsorvida pelo suporte catalítico porque não há disponibilidade de

equipamento que permita a manipulação do catalisador suportado em atmosfera isenta de água durante a análise de TGA. O poliestireno apresenta uma pequena perda de massa entre 100 e 200°C. Acredita-se que esta perda é devida a algum resíduo de solvente presente na amostra. Quando em presença da sílica, o poliestireno apresentou um aumento de 50°C na temperatura de decomposição. Este deslocamento é considerado decorrente de alteração na condução do calor pela presença da sílica.

4.1.4. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)

A Figura 8 e a Tabela 4 mostram os perfis de espalhamento e os resultados da análise dos dados pelo método Unified Fit.

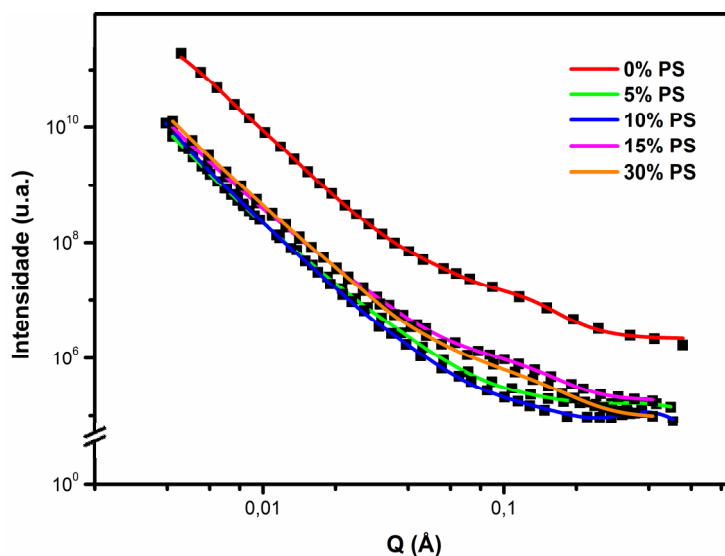


Figura 8. Perfis de espalhamento de Raios X obtidos dos suportes catalíticos.

Os perfis de espalhamento de Raios X mostrados na Figura 8 foram calculados considerando-se três níveis de organização. No primeiro nível, raio de giro das partículas primárias, considera-se que elas têm a forma esférica ($P=4$). Do segundo nível é obtido o tipo de arranjo/ordenamento que os agregados das partículas primárias apresentam, bem como seu raio de giro. No terceiro nível considera-se o arranjo em maior extensão destes agregados. Para $3 < P < 4$ considera-se que a estrutura possui uma conformação de fractal de superfície e para $1 < P < 3$ diz-se que o arranjo corresponde a um fractal de massa.^{125,126}

Tabela 4. Dimensões das partículas calculadas por SAXS.

Teor de PS (%)	Nível 1	Nível 2		Nível 3	
	Rg (Å)	Rg (Å)	P	Rg (Å)	P
0	12	127	3,2	754	3,5
5	8	152	3,2	783	3,8
10	7	139	3,3	842	3,7
15	14	154	3,4	813	3,5
30	12	102	3,0	731	3,6

Os resultados obtidos para o suporte sem poliestireno (sílica) quando comparados com outros resultados publicados por nosso grupo de pesquisa mostram a formação de partículas primárias com um raio de giro na mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos anteriormente (aproximadamente 10 Å).⁹⁰ Os resultados de Rg1 apresentam a mesma ordem de grandeza e não apresentam uma tendência. O mesmo comportamento é observado nos resultados de Rg2 e Rg3. Os resultados da lei de Porod (P) mostram uma estrutura do tipo fractal de superfície no segundo nível com uma tendência de aumento da homogeneidade no terceiro nível.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 9 mostra as imagens de obtidas por MEV. As micrografias apresentam morfologia irregular particulada. Nenhuma tendência entre morfologia e teor de PS pode ser identificada.

Os sistemas foram analisados complementarmente por SEM-EDX para mapear a distribuição de Si (associada à sílica) e C (associado ao PS), conforme ilustrado na Figura 10.

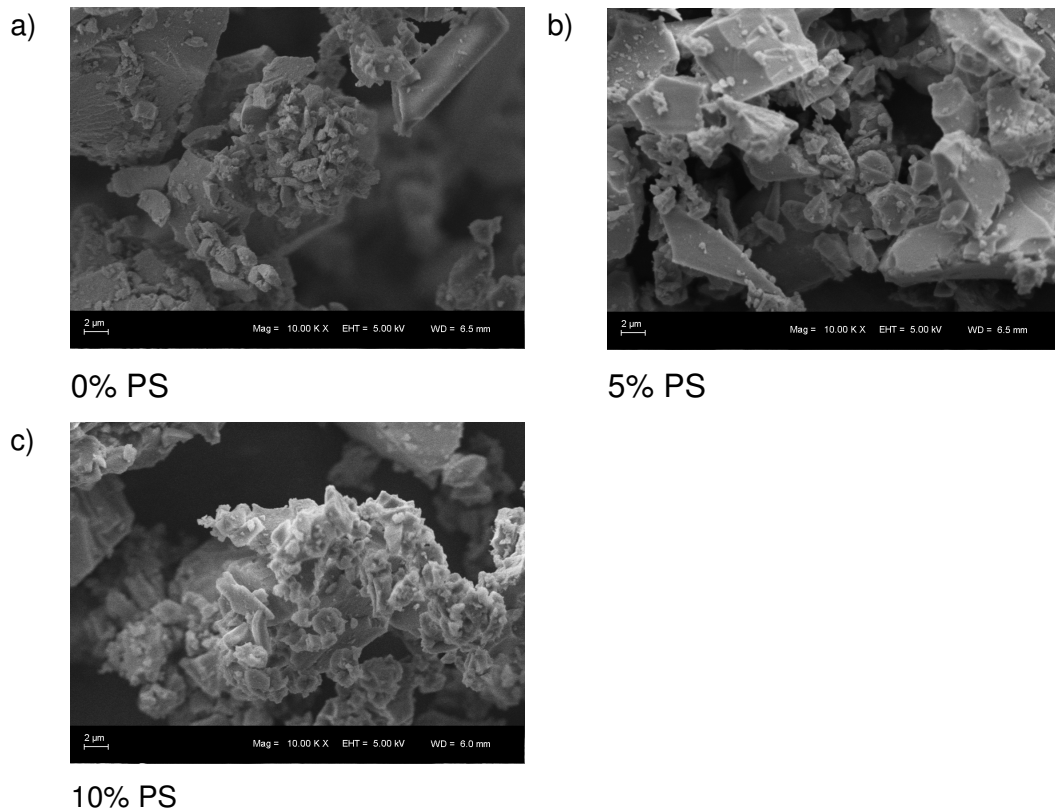


Figura 9. Micrografia eletrônica de varredura de suportes catalíticos contendo diferentes teores de PS: (a) amostra contendo 0% de PS; (b) amostra contendo 5% de PS e (c) amostra contendo 10% PS.

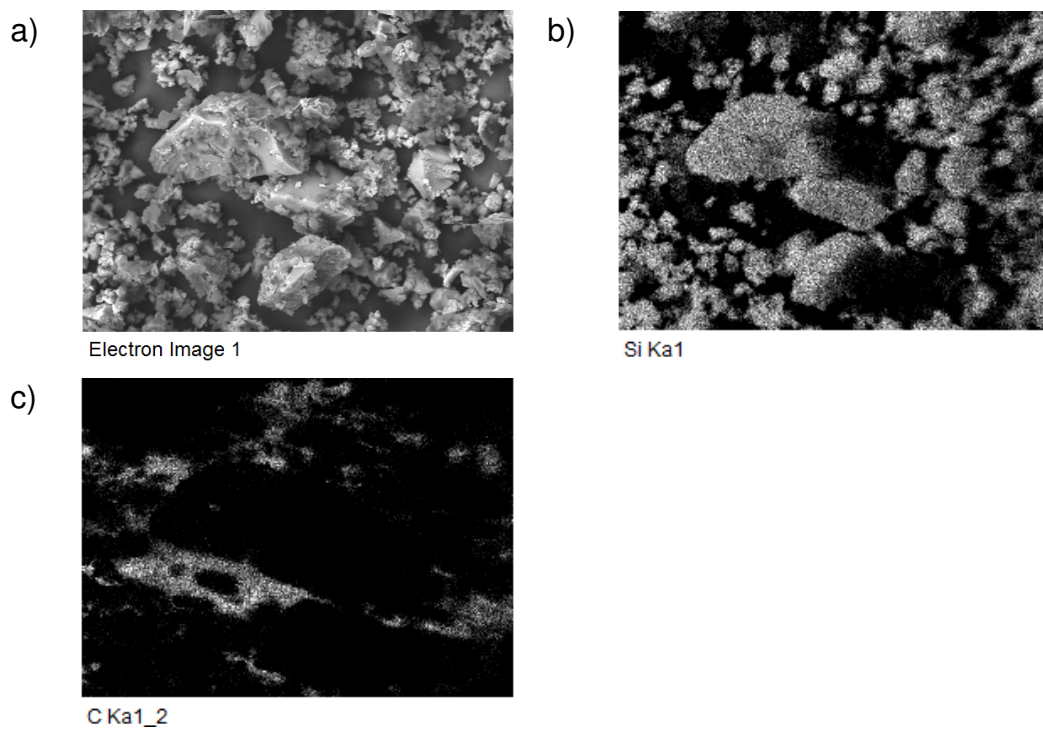


Figura 10. Micrografia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva (SEM-EDX) do suporte produzido com 10 % PS: (a) micrografia SEM; (b) distribuição de Si (EDX) e (c) distribuição de C (EDX).

As imagens de mostradas na Figura 10 não mostram nitidamente a fase orgânica. Isto sugere que a fase orgânica tende a ser revestida pela fase inorgânica.

4.1.6. Atividade Catalítica

A Figura 11 mostra o efeito da composição do suporte do catalisador sobre a atividade do catalisador.

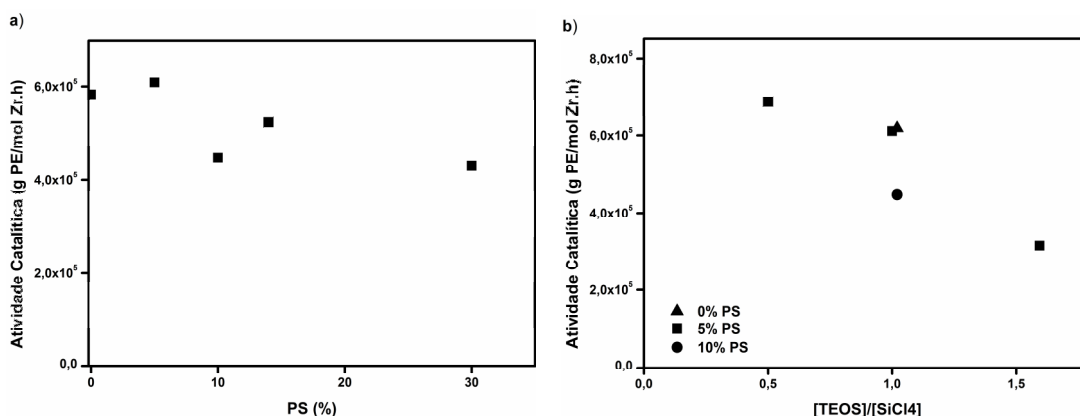


Figura 11. Atividade catalítica: (a) variação da atividade catalítica obtida em função da variação do teor de poliestireno ($[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4] = 1$); (b) variação da atividade catalítica em função da variação da relação $[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4]$ (5 % PS).

De acordo com a Figura 11, os resultados mostram uma redução na atividade do catalisador na presença de poliestireno. Também podemos observar o efeito da relação $[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4]$ sobre a atividade do catalisador. Conforme esperado, a atividade do catalisador suportado é menor do que a obtida na catálise em meio homogêneo, mas esta redução é mais acentuada para uma relação $[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4] > 1$. Uma hipótese para este comportamento pode ser a reação de síntese da sílica que tem etanol como subproduto da decomposição do TEOS. É sabido que o etanol atua como “veneno”, desativando o catalisador.¹³⁶ O resultado inicial do uso de PSr também é comparado. A atividade catalítica obtida para os suportes contendo 0% de PS, 5% de PS e 5% de PSr são muito próximos e permitem dizer que não ocorre variação significativa na atividade catalítica em função do tipo de poliestireno utilizado.

A Figura 12 mostra o efeito da variação da temperatura de polimerização sobre a atividade catalítica de diversos suportes. Para fins de comparação, é

mostrado também o efeito da temperatura de polimerização no processo homogêneo.

Os resultados mostram que mesmo em temperatura mais elevada (80 a 100°C) o catalisador suportado mantém a atividade. Dos Santos et al., avaliando o comportamento de metallocenos na síntese de polietileno também observaram, em relação ao aumento da temperatura, que a atividade cresce e depois decai com o aumento da temperatura.¹²⁷ Eskelinen descreve comportamento similar do (Cp₂ZrCl₂) em catálise homogênea com a variação da temperatura.¹²⁸

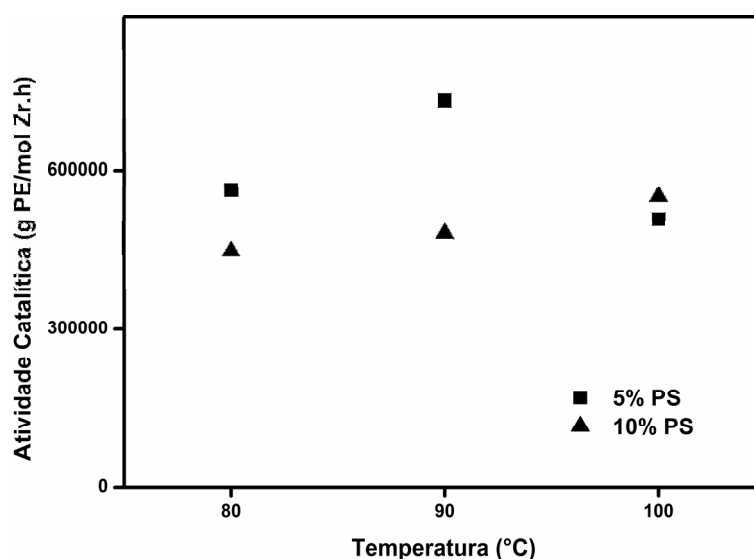


Figura 12. Atividade catalítica obtida em função da temperatura de polimerização, [TEOS]/[SiCl₄]=1.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.2.1. Análise Termogravimétrica dos Polímeros (TGA)

Os polímeros obtidos pelo uso dos catalisadores com suportes híbridos foram submetidos à análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹. A Figura 13 mostra alguns resultados típicos.

Os polímeros obtidos mostraram um início de degradação na faixa 400 a 450°C. Estes resultados não mostram nenhuma variação significativa entre as amostras e estão na faixa esperada para o tipo de polímero em questão.

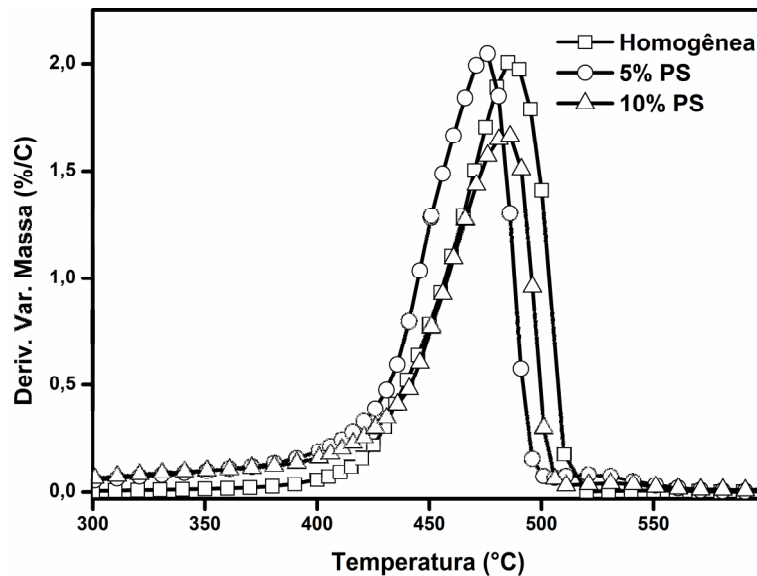


Figura 13. Termogramas típicos de análise termogravimétrica dos polímeros sintetizados.

4.2.2. Análise de Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

Os polímeros obtidos foram submetidos à análise de DSC sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} na faixa de 0 até 200 °C . O primeiro aquecimento, realizado para eliminar a história térmica prévia do polímero, foi desconsiderado. Na Tabela 5 é mostrada a variação das propriedades com a composição do suporte utilizado, enquanto que a Tabela 6 mostra a variação das propriedades com a temperatura, para um mesmo catalisador suportado.

A Tabela 5 mostra que a variação do teor de poliestireno no suporte não produz variação significativa nas temperaturas de fusão e cristalização. Já as entalpias de fusão e cristalização, bem como o grau de cristalinidade apresentam uma tendência de aumento para os teores mais altos de poliestireno. Quanto considerado o suporte com teor constante de 5% de poliestireno e uma relação $[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4]$ variando de 0,5 até 1,6 observa-se que as temperaturas de fusão e cristalização não apresentam variação significativa. Já as entalpias dos processos de fusão e cristalização mostram um pequeno aumento até $[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4] \approx 1$ e, para valores maiores, uma redução. Este comportamento também é observado na cristalinidade.

Tabela 5. Variação das propriedades do polímero em função da composição do suporte catalítico.

[TEOS]/[SiCl ₄]	PS (%)	Fusão		Cristalização		Cristalinidade (%)
		onset* (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	onset (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	
1	0	125	225,7	119	231,8	77
1	5	125	247,2	118	225,9	84
1	10	126	209,9	118	209,7	72
1	15	126	249,9	119	227,1	85
1	30	125	244,1	120	223,2	83
-	90	122	254,2	117	248,8	87
0,5	5	125	235,6	119	216,8	80
0,8	5	126	243,0	121	200,9	83
1,0	5	124	244,9	120	216,0	84
1,6	5	124	205,4	118	183,0	70

* Onset: intersecção da linha de base com a tangente de inflexão no início da fusão ou cristalização.

Tabela 6. Variação das propriedades do polímero com a temperatura de polimerização.

[TEOS]/[SiCl ₄]	PS (%)	Temp. ¹ (°C)	Fusão		Cristalização		Cristalinidade (%)
			onset (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	onset (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	
0,8	5	80	126	237,8	119	215,4	81
0,8	5	90	126	253,4	119	253,3	86
0,8	5	100	127	243,5	119	246,9	83
1,0	5	80	125	247,2	118	225,9	84
1,0	5	90	126	235,4	118	216,8	90
1,0	5	100	125	281,1	115	259,0	96
1,0	10	80	126	209,9	118	209,7	72
1,0	10	90	126	237,7	119	216,8	81
1,0	10	100	127	247,2	119	232,7	84
Homogênea		80	125	239,2	118	225,3	82
		90	124	235,2	118	222,4	80
		100	125	268,8	118	254,2	92

¹ temperatura de polimerização

Os resultados da Tabela 6 mostram que o aumento de relação [TEOS]/[SiCl₄] de 0,8 para 1,0 (com o teor de PS constante) produz um aumento da cristalinidade. Já o aumento do teor de PS de 5% para 10% (com [TEOS]/[SiCl₄]=1,0) produz uma redução na cristalinidade do polímero.

4.2.3. Cromatografia de permeação em Gel (GPC)

Vickroy et al e Soares et al. propuseram que, apesar dos catalisadores metalocênicos suportados apresentarem somente um sítio ativo, a massa molar dos polímeros com eles obtidos possuem distribuição mais larga do que aquelas obtidas com o mesmo catalisador em síntese em meio homogêneo.¹²⁹⁻¹³³ Esta diferença é devida a fatores reacionais como, velocidade de difusão dos reagentes e geometria do reator. Com base nestes trabalhos, foi realizada a deconvolução dos

cromatogramas de GPC. A Figura 14 apresenta os cromatogramas obtidos e os resultados de sua deconvolução pelo método proposto por Soares.¹³¹

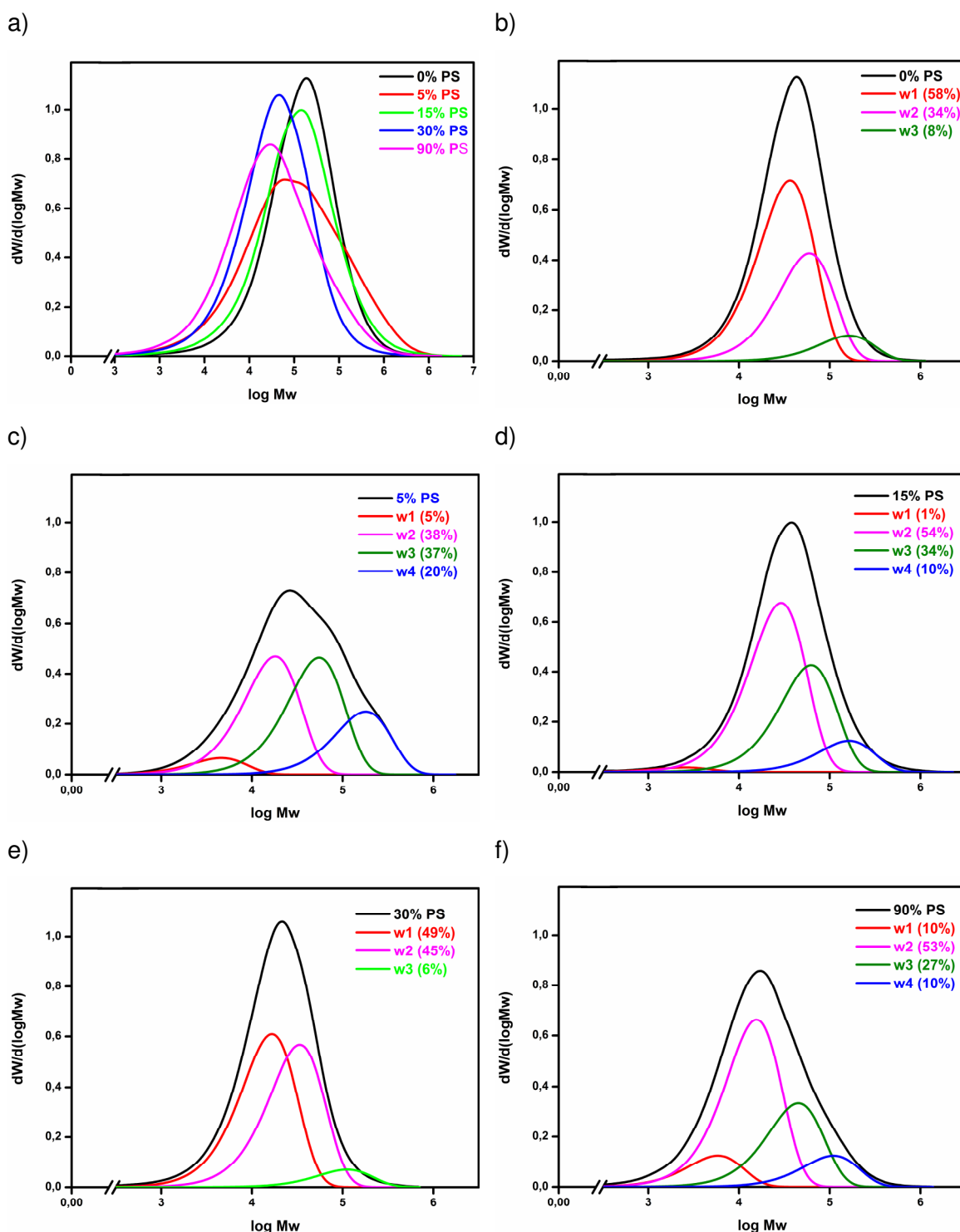


Figura 14. Resultados de cromatografia de permeação em gel e respectivas deconvoluções: (a) comparativo entre as amostras analisadas; (b) amostra obtida com suporte sem PS; (c) amostra obtida com suporte contendo 5% de PS; (d) amostra obtida com suporte contendo 15% de PS; (e) amostra obtida com suporte contendo 30% de PS; (f) amostra obtida com suporte contendo 90% de PS.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos por GPC, enquanto a Tabela 8 detalha os resultados da deconvolução dos cromatogramas para as mesmas amostras.

Tabela 7. Resultados da análise de GPC.

% PS	Mw	Mn	Mw/Mn
0	54400	17100	3,2
5	66840	11400	5,8
15	56600	16000	3,5
30	29500	9900	2,9
90	34300	7900	4,3

Tabela 8. Resultados numéricos da deconvolução dos cromatogramas de GPC.

% PS	Mw ₁	x ₁	Mw ₂	x ₂	Mw ₃	x ₃	Mw ₄	x ₄	Σ χ ²
0	18269	0,58	29857	0,34	81750	0,08	-	-	0,0224
5	2295	0,05	9031	0,38	27469	0,37	90000	0,20	0,0185
15	1285	0,01	14552	0,54	31243	0,34	81750	0,10	0,0060
30	7621	0,37	14369	0,32	14369	0,22	40000	0,10	0,0132
90	2920	0,10	7781	0,53	22553	0,27	55000	0,10	0,0180

A amostra sem PS (0%) mostrou o melhor ajuste para deconvolução supondo a existência de três faixas de massa molar distintas. Já as amostras contendo PS mostraram melhores resultados para uma deconvolução considerando quatro faixas de massa molar distintas. Os resultados mostram que a presença do PS no meio reacional modifica a reatividade do catalisador de maneira a alargar a distribuição de massa molar, mas este aumento é pouco significativo.

A presença das bandas características da ligação C-H na região de 700-750 cm⁻¹ mostra que o PS foi incorporado à matriz de sílica.

Tomando-se a largura do pico à meia altura em 1070 cm⁻¹ (sinal Si-O da sílica) e fazendo a relação com a largura à meia altura do pico à meia altura em 700 cm⁻¹ (sinal C-H do PS) e comparando os resultados da análise de FTIR nos dois modos (transmissão e reflexão) são observados resultados similares. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 9. Relações entre os sinais de FTIR em 700 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} .

% PS	Reflexão	Transmissão
5	5,6	5,8
10	1,5	1,5
15	11,0	12,7
30	5,3	5,7

Estes resultados nos sugerem que a composição dos grãos de catalisador suportados na superfície do grão é similar ao interior do grão.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES

4.3.1. Definição das condições de encapsulamento dos indicadores de pH via sol-gel

Para avaliação do efeito das condições da reação de encapsulamento dos indicadores de pH sobre a morfologia da sílica foram realizadas variações no método de agitação e temperatura. A agitação foi testada com barra magnética e agitador mecânico tipo disco dispersor. As temperaturas testadas foram ambiente e $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sensor foi adicionado em dois momentos: no início da reação, em duas etapas ou no início da gelificação. A Tabela 10 mostra os resultados de porosimetria de N_2 em função das condições de encapsulamento e a Figura 15 mostra as isotermas obtidas no mesmo ensaio.

O perfil das isotermas obtidas, segundo a classificação IUPAC, foi do tipo IV, características de materiais mesoporosos.¹²⁴ Nestes compostos, a formação da monocamada inicial é seguida de condensação nos poros, sendo acompanhada de histerese. A histerese observada foi do tipo H2b característica de estruturas mesoporosas com bloqueio dos poros. As isotermas não apresentaram de forma entre si e as diferenças observadas são decorrentes da variação da área em não de variação na forma dos poros.

Tabela 10. Resultados de porosimetria de nitrogênio em função das condições de encapsulamento.

Método	Condições de reação	Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{poro} (Å)
1	agitação magnética, T ambiente	401	0,17	48
2	agitação mecânica, T ambiente	398	0,24	52
3	agitação mecânica, 40 °C, adição no gel	785	0,13	30
4	agitação magnética, 40 °C, adição no gel	476	0,30	51
5	agitação mecânica, 40 °C, adição 2 etapas	413	0,24	49

V poro: volume de poro, D poro: diâmetro de poro

A partir destes resultados, o método encapsulamento foi definido como: agitação mecânica, temperatura de 40 °C e adição do indicador de pH ao ser observado visualmente o aumento da viscosidade.

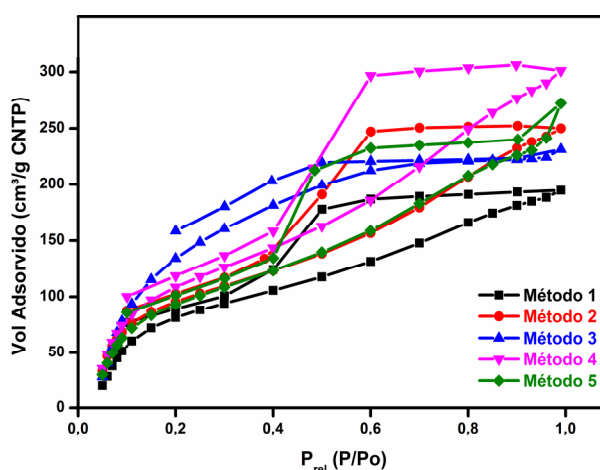


Figura 15. Resultados de porosimetria de nitrogênio (isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio).

Usando o método descrito anteriormente, foi realizado o encapsulamento de cinco sensores em sílica. A Tabela 11 mostra os resultados da análise de porosimetria de nitrogênio (método BET).

Os indicadores encapsulados mostraram uma área específica similar. Somente o verde de bromocresol apresentou um pronunciado desvio na porosidade. Estes resultados são próximos aos obtidos por Islam et al.^{54,134}

Tabela 11. Resultados de porosimetria dos indicadores de pH encapsulados.

Sensor	Área ¹ (m ² g ⁻¹)	V poro (cm ³ g ⁻¹)	D poro (Å)
Fenolftaleína	356	0,16	40
Verde de bromocresol	375	0,02	34
4-nitrofenol	311	0,12	42
Vermelho fenol	479	0,16	29
Azul de bromotimol	471	0,25	43

1: área específica (single point); A poro: área de poro (BJH ads); V poro: volume de poro (BJH ads); D poro: diâmetro de poro (BJH ads); [indicador]/[TEOS] = 4×10^{-3}

4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os indicadores de pH encapsulados e amostras dos sensores (polímeros com indicadores encapsulados) foram analisados por FTIR. A Figura 16 mostra alguns espectros típicos, os demais espectros são mostrados no Anexo I.

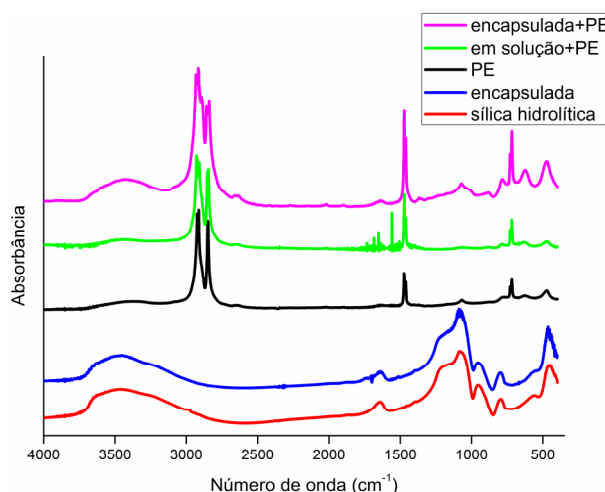


Figura 16. Espectros de Infravermelho: sílica, fenolftaleína encapsulada em sílica, polietileno, sensor com fenolftaleína (solubilizada, catálise homogênea) e sensor com fenolftaleína encapsulada (catálise homogênea).

Nos espectros dos indicadores de pH encapsulados em sílica são observados claramente os sinais característicos da sílica. Os sinais característicos dos indicadores de pH não são observados em função da baixa concentração em relação à sílica. Da mesma forma, após a adição dos sensores, são observados de maneira clara somente os sinais característicos do polietileno. Na região de 3500 cm⁻¹ é observado um sinal de OH. Este sinal é decorrente da alta absorção de água pela sílica produzida no processo de encapsulamento. Esta água é removível por

aquecimento, mas durante a manipulação das amostras para o ensaio de FTIR ela é absorvida. A literatura também mostra que na análise de FTIR são basicamente observados os sinais da sílica.¹³⁵

4.3.3. Ensaio de lixiviação

Os resultados do ensaio de lixiviação dos indicadores de pH encapsulados constam na Tabela 12. A grandeza C1 é o conteúdo em mols de sensor na amostra e C2 é a quantidade de mols lixiviados.

Tabela 12. Avaliação da lixiviação dos sensores encapsulados.

Amostra	C1 (mol)	C2 (mol)	Teor lixiviado (%)
Fenolftaleína	$1,07 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-8}$	0,03
Verde de bromocresol	$9,63 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-8}$	0,05
4-nitrofenol	$1,18 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-9}$	0,002
Vermelho fenol	$1,03 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-8}$	0,02
Azul de bromotimol	$7,78 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-8}$	0,09

Os resultados da Tabela 12 mostram que parte do indicador de pH é lixiviado, ou seja, o rendimento do encapsulamento não é de 100%. Acreditamos que o indicador de pH lixiviado esteja somente adsorvido na superfície dos grãos de sílica. A quantidade de indicador de pH lixiviada é baixa, mas não é nula. Estes resultados mostram a necessidade da lavagem dos sensores antes da adição ao PE visando evitar contaminação durante o uso. Estes resultados estão na mesma ordem de grandeza dos resultados publicados por Zaggout.^{50,52}

4.3.4. Efeito do indicador de pH na atividade do catalisador metalocênico

A Tabela 13 apresenta os resultados de rendimento da reação de revestimento com PE dos sensores encapsulados.

Tabela 13. Rendimento da reação de polimerização (atividade catalítica).

Método	Indicador de pH	Atividade Catalítica (kg _{PE} mol _{Zr} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)
Catálise	Fenolftaleína	1504
homogênea	Verde de bromocresol	1393
Indicador	4-nitrofenol	2042
encapsulado	Vermelho fenol	1274
	Azul de bromotimol	1250
Catálise	Fenolftaleína	1602
homogênea	Verde de bromocresol	1328
Indicador	4-nitrofenol	1187
Solubilizado*	Vermelho fenol	1199
	Azul de bromotimol	1623
Catálise	Fenolftaleína	967
heterogênea	Verde de bromocresol	810
Indicador	4-nitrofenol	711
encapsulado	Vermelho fenol	978
	Azul de bromotimol	1244

* a quantidade de indicador de pH adicionado foi proporcional à quantidade contida na sílica adicionada

Para o cálculo da atividade catalítica foi subtraída da massa polimérica obtida a massa de indicador de pH encapsulado. A atividade catalítica observada nas reações com catálise em meio homogêneo não mostra alteração significativa indicando que os indicadores de pH testados não interferem na atividade do catalisador, ou seja, os sensores não atuam como venenos, inibindo a atividade catalítica. A menor atividade catalítica observada na série com catálise heterogênea é esperada visto que a catálise heterogênea apresenta atividade menor que a catálise homogênea.

4.3.5. Análise de Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

Os polímeros obtidos foram submetidos à análise de DSC sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹. O primeiro aquecimento,

realizado para eliminar a história térmica prévia do polímero, foi desconsiderado. Na Tabela 14 é mostrada a variação das propriedades.

Tabela 14. Resultados de DSC.

Método	Indicador de pH	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	χ_c (%)
Catálise homogênea	Fenolftaleína	178,9	135	177,6	118	61
Indicador encapsulado	Verde de bromocresol	160,8	133	160,7	118	55
	4-nitrofenol	181,0	132	177,9	121	62
	Vermelho fenol	172,1	132	1714,6	119	59
	Azul de bromotimol	147,9	133	146,1	119	51
Catálise homogênea	Fenolftaleína	209,6	132	220,2	119	72
Indicador solubilizado	Verde de bromocresol	225,8	133	225,5	117	77
	4-nitrofenol	211,7	132	210,3	118	72
	Vermelho fenol	205,9	131	204,7	117	70
	Azul de bromotimol	221,2	130	218,5	118	76
Catálise heterogênea	Fenolftaleína	146,1	135	145,8	117	50
Indicador encapsulado	Verde de bromocresol	134,2	133	132,8	118	46
	4-nitrofenol	158,9	134	159,3	118	54
	Vermelho fenol	170,2	132	169,5	117	58
	Azul de bromotimol	186,4	134	185,3	118	64

H_f = entalpia de fusão, T_f = temperatura de fusão H_c = entalpia de cristalização T_c = temperatura de cristalização χ_c = cristalinidade

A mais alta cristalinidade foi obtida na síntese onde os indicadores de pH foram adicionados na forma de solução, enquanto que a cristalinidade mais baixa foi observada no processo empregando catálise heterogênea. Podemos observar nestes resultados que a adição de particulado (na granulometria utilizada) na síntese de PE dificulta o empacotamento das cadeias de polímero reduzindo a cristalinidade do polímero.

4.3.6. Atividade dos sensores

Os sensores de pH (na forma de pó e na forma de pastilha prensada) foram expostos à vapores ácidos e alcalinos. Os indicadores de pH (na forma de pó) também foram expostos a estes mesmos vapores para referência. Cada amostra teve a cor medida em 5 situações:

- a coloração original;

- a coloração após 24 horas de exposição a vapores de HCl;
- a coloração após 24 horas de exposição a vapores de HCl seguida de 24 horas de exposição a vapores de uma solução de NH_4OH 28%;
- a coloração após 24 horas de exposição a vapores de uma solução de NH_4OH 28%;
- a coloração após 24 horas de exposição a vapores de uma solução de NH_4OH 28% seguida de 24 horas de exposição a vapores de HCl. A alteração de coloração foi medida pela metodologia CIELab utilizando o iluminante D65 em um espectrômetro UV-Vis. Os resultados obtidos são mostrados a seguir.

Antes da análise dos resultados da sensibilidade, são necessárias algumas observações sobre a influência da sílica na cor observada nos indicadores de pH. A Figura 17 mostra as cores obtidas com os indicadores de pH em solução ácida e alcalina comparadas com as cores dos mesmos indicadores, porém encapsulados em sílica expostos a vapores ácidos e alcalinos.

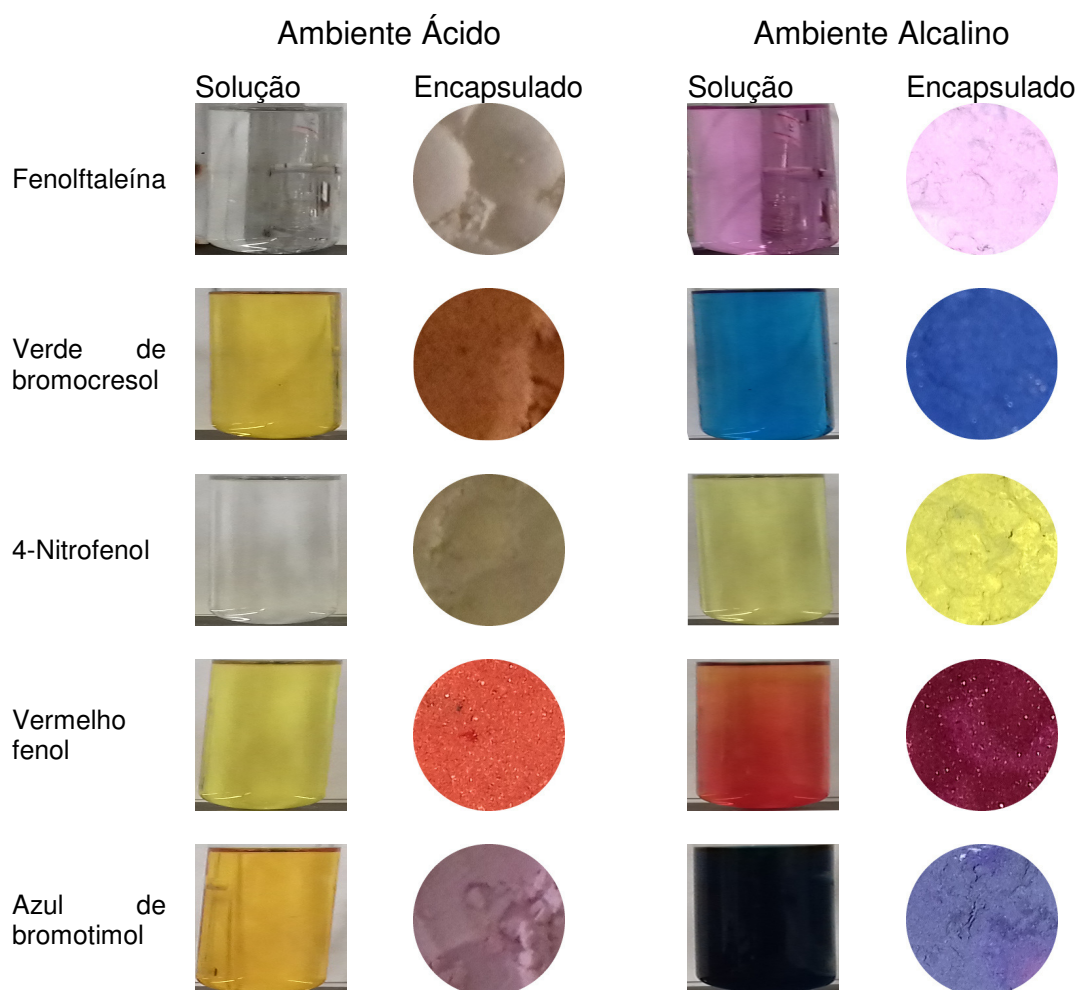


Figura 17. Comparativo de cores de indicadores de pH em solução e encapsulados em sílica.

A Figura 17 mostra que, em condições ácidas, ocorre uma alteração da cor observada. A fenolftaleína e o 4-nitrofenol que em solução ácida apresenta ausência de cor, após encapsulados em sílica apresentam um tom amarelado em meio ácido. Já o verde de bromocresol, vermelho fenol e azul de bromotimol que apresentam um tom amarelado em solução ácida, apresentaram um tom avermelhado em meio ácido após encapsulamento com sílica. Apesar da alteração da cor observada, a técnica de encapsulamento em sílica permanece viável, visto que o objetivo é obter uma alteração na coloração e não a obtenção de uma cor específica.

No Anexo II são mostrados alguns detalhes pertinentes da teoria do espaço de cores CIELab. As imagens das amostras antes e após a exposição aos vapores ácidos e alcalinos são mostradas no Anexo III. A Figura 18 mostra os resultados de medida de cor $L^*a^*b^*$ para os indicadores de pH encapsulados em sílica nas 5

condições estudadas: pH original após o encapsulamento, após 24h de exposição a vapores ácidos, após 24h de exposição a vapores ácidos seguida de 24h de exposição a vapores alcalinos, após 24h de exposição a vapores alcalinos e após 24h de exposição a vapores alcalinos seguida de 24h de exposição a vapores ácidos. Nos gráficos foi omitido o eixo correspondente à coordenada L^* para facilitar a visualização.

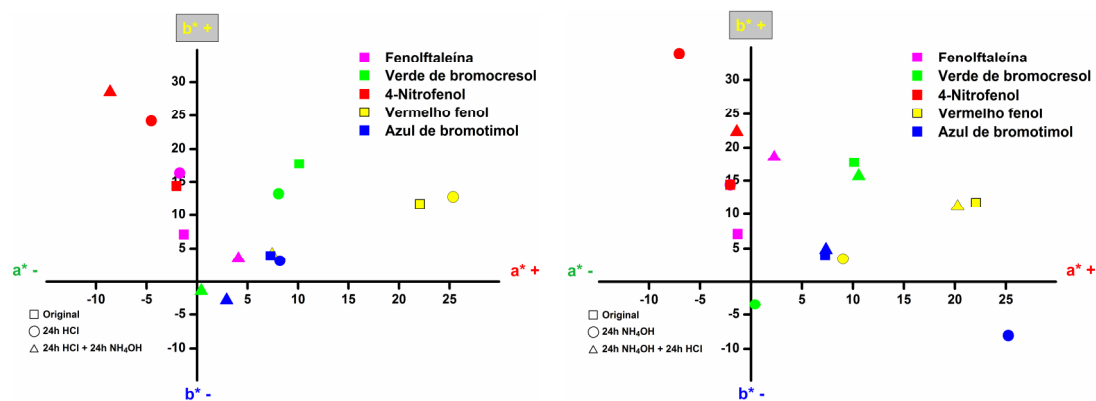


Figura 18. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos indicadores de pH encapsulados em sílica (amostra pó, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).

A fenolftaleína se mostrou ativa após encapsulada em sílica. Diferente do comportamento mostrado em solução aquosa, quando em condições ácidas, a fenolftaleína encapsulada mostrou uma coloração amarelada.

O verde de bromocresol mostrou alta atividade em todas as condições testadas, mostrando variação de cor do marrom para o azul. A análise de absorsiometria UV-Vis mostra uma banda de absorção em 600 nm e outro de menor intensidade em 740nm (em meio ácido) e 740 nm e outro de menor intensidade em 440 nm (em meio alcalino).

O 4-nitrofenol mostrou uma alta atividade medida, mas a coloração variou entre tons de amarelo claro. Numericamente os resultados foram próximos ao verde de bromocresol, porém visualmente não foram tão evidentes. Os espectros de UV-Vis mostram que o 4-nitrofenol encapsulado em sílica possui uma banda de absorção máxima entre 450 e 500 nm. Em meio ácido essa banda aparece como um "ombro" enquanto que em meio alcalino ocorre um pico bem definido.

A atividade medida no vermelho fenol encapsulado foi similar aos outros indicadores. A cor observada foi de variações de tons de vermelho. No espectro UV-

Vis a alteração de cor é observada como um deslocamento da banda de absorção em 600 nm para 650 nm.

O azul de bromotimol mostrou uma coloração que oscilou de róseo para azul. Em meio ácido, mostrou uma banda de absorção máxima entre 550 e 600 nm e uma segunda banda entre 400 e 450 nm. Já no meio alcalino, apresentou uma banda máxima de absorção entre 700 e 750 nm e uma segunda banda de absorção entre 400 e 450 nm.

Os indicadores de pH encapsulados mantiveram a sua atividade, que foi reversível. A facilidade da percepção da troca de cor não foi a mesma para todos indicadores de pH. Quando comparamos a coloração dos indicadores inicialmente submetidos ao ambiente ácido e após, ao ambiente alcalino com a coloração obtida ao ser submetido diretamente ao ambiente alcalino, observamos que as cores são próximas, mas não iguais. No sentido inverso o mesmo comportamento é observado. Apesar desta pequena variação medida, para efeitos práticos podemos considerar que a variação não é significativa.

A Figura 19 apresenta os resultados de alteração de coloração dos sensores (indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE via catálise homogênea) na forma de pó submetidos a vapores ácidos e alcalinos.

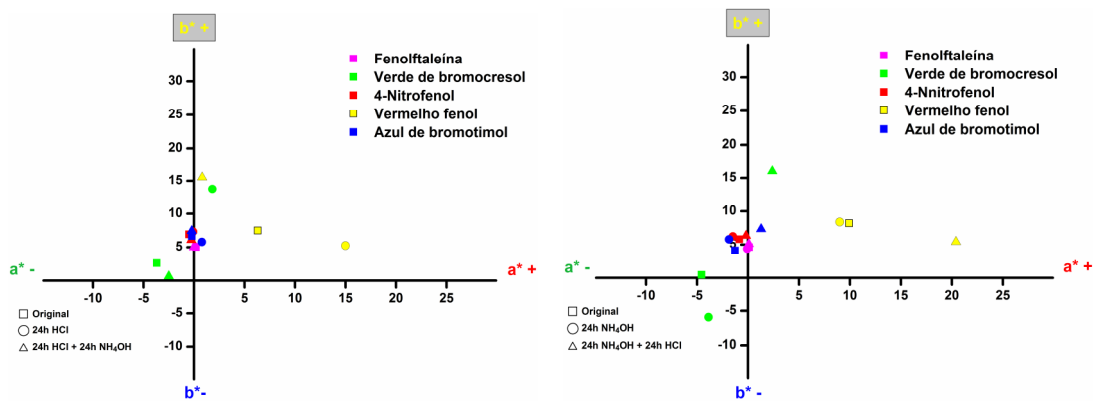


Figura 19. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise homogênea (amostra pó, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).

As amostras contendo indicadores de pH encapsulados e incorporados ao polietileno por catálise homogênea mostraram atividade menor que os indicadores somente encapsulados em sílica. A fenolftaleína, o 4-nitrofenol e o azul de bromotimol mostraram um ΔE^* menor que 5 que visualmente não foi significativo. O

verde de bromocresol e o vermelho fenol mostraram uma atividade medida superior aos demais indicadores de pH.

A Figura 20 apresenta os resultados das medidas de cor CIELab dos sensores obtidos pela adição de indicadores de pH dissolvidos em tolueno incorporados ao polietileno por catálise homogênea.

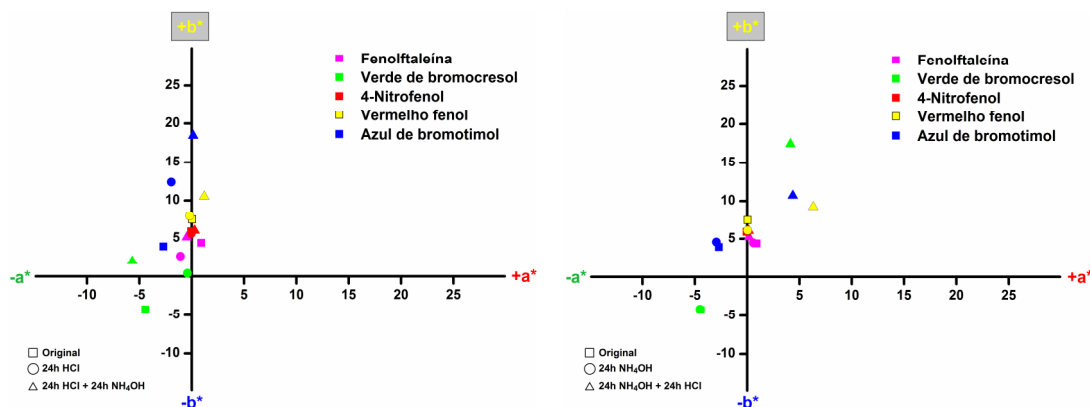


Figura 20. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise homogênea e adição do indicador de pH *in situ* solubilizado em tolueno (amostra pó, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).

Os sensores produzidos pela adição de indicadores de pH dissolvidos em tolueno na síntese de polietileno por catálise homogênea apresentaram lixiviação do indicador de pH na lavagem com etanol acidificado. Este comportamento limita a comparação da medida de cor com as demais amostras. Da mesma forma, o seu uso prático fica prejudicado. A atividade medida na fenolftaleína não foi visualmente perceptível, assim como no 4-nitrofenol. O vermelho fenol e azul de bromotimol mostraram atividade perceptível ao olho humano, mas pouco pronunciada. O verde de bromocresol, ao olho humano, mostrou atividade evidente.

A Figura 21 apresenta os resultados das medidas de cor CIELab dos sensores obtidos pela adição de indicadores de pH encapsulados em sílica incorporados ao polietileno por catálise heterogênea.

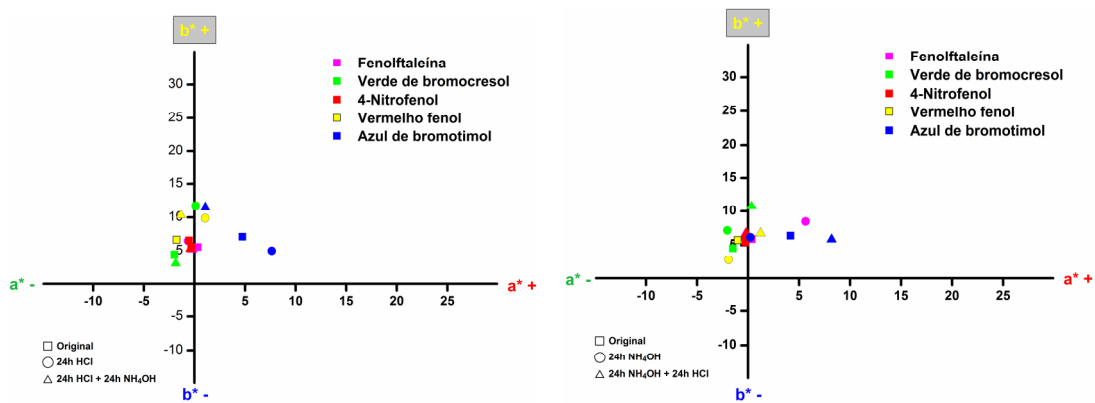


Figura 21. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise heterogênea (amostra pó, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).

Os resultados da amostra com fenolftaleína foram mais evidentes numericamente que ao olho humano, assim como as amostras com 4-nitrofenol, vermelho fenol e azul de bromotimol. A mudança de cor do verde de bromocresol foi perceptível ao olho humano.

A Figura 22 apresenta os resultados das medidas de cor CIELab dos sensores obtidos pela adição de indicadores de pH encapsulados em sílica, incorporados ao polietileno por catálise homogênea (amostras na forma de pastilha).

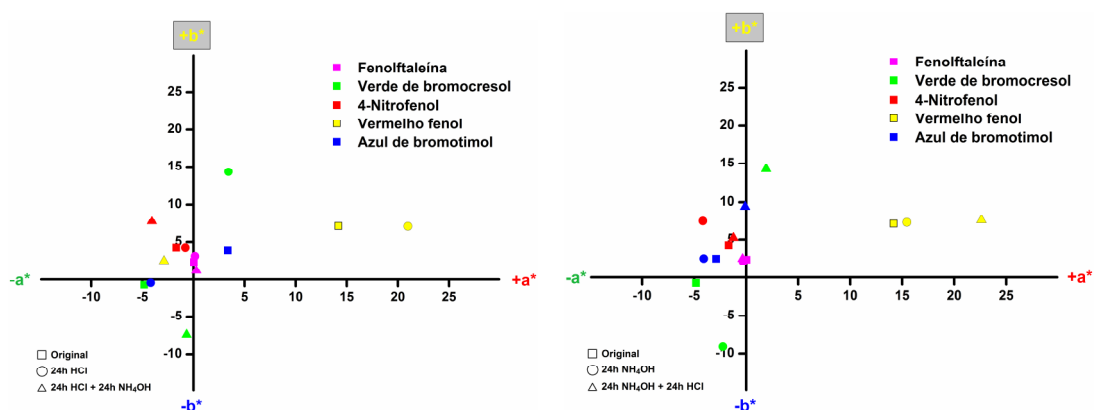


Figura 22. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise homogênea (amostra pastilha, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).

A fenolftaleína, assim como o 4-nitrofenol e vermelho fenol, quando analisados na forma de pastilha mostraram atividade numericamente superior a mostrada na forma de pó mas ainda assim pouco perceptível ao olho humano. Os

resultados obtidos pela amostra de verde de bromocresol foram superiores e mais perceptíveis que os obtidos na amostra na forma de pó.

A Figura 23 apresenta os resultados das medidas de cor CIELab dos sensores obtidos pela adição de indicadores de pH dissolvidos em tolueno incorporados ao polietileno por catálise homogênea (amostras na forma de pastilha).

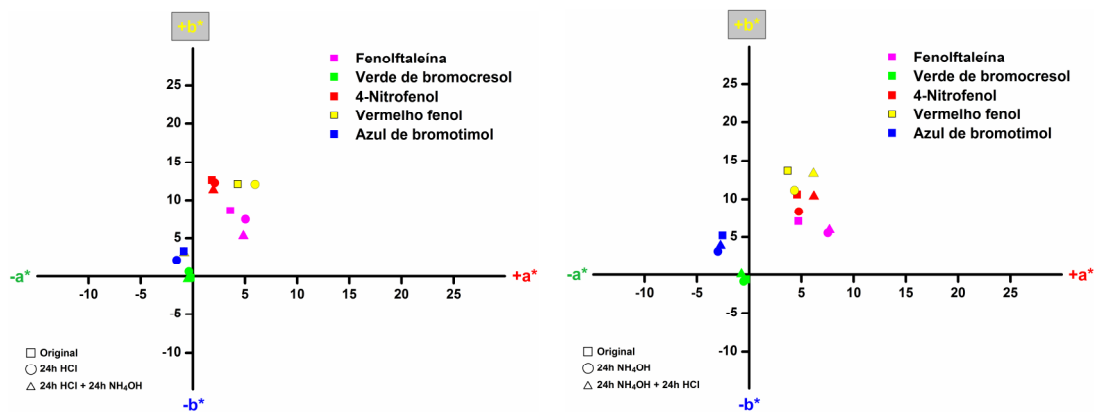


Figura 23. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise homogênea e adição do indicador de pH *in situ* solubilizado em tolueno (amostra pastilha, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).

As amostras na forma de pastilha obtidas pela adição de indicadores de pH dissolvidos em tolueno na síntese de polietileno por catálise homogênea não mostraram atividade significativa.

A Figura 24 apresenta os resultados das medidas de cor CIELab dos sensores obtidos pela adição de indicadores de pH encapsulados em sílica, incorporados ao polietileno por catálise heterogênea (amostras na forma de pastilha).

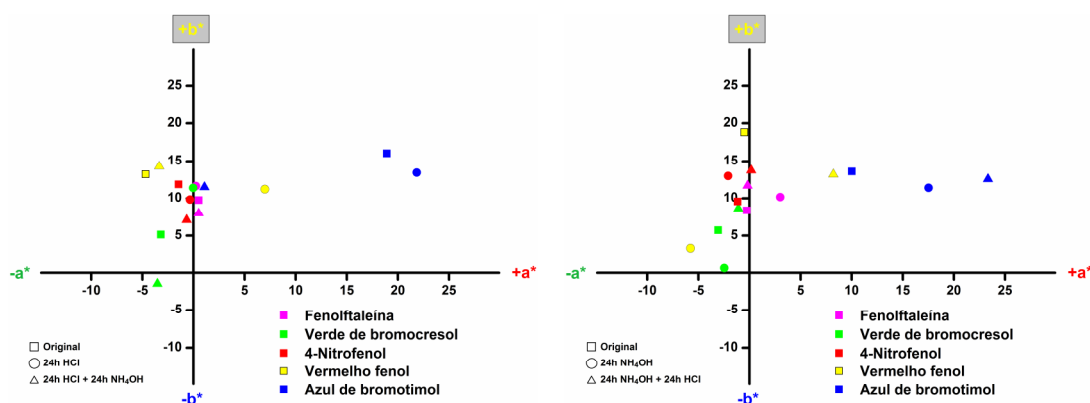
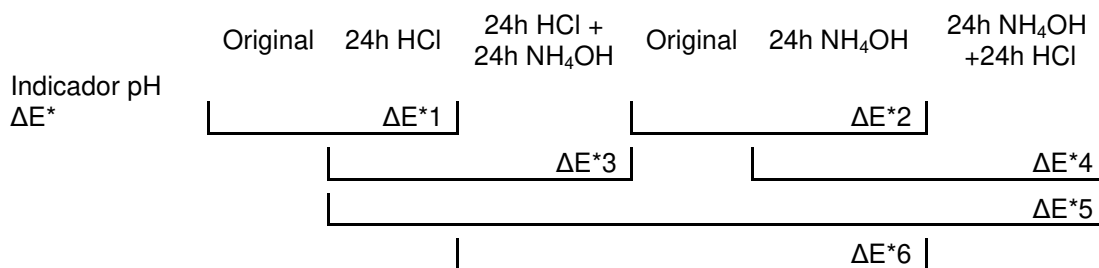


Figura 24. Representação gráfica dos resultados $L^*a^*b^*$ dos sensores de pH obtidos com PE via catálise heterogênea (amostra pastilha, a coordenada L^* foi omitida para melhor visualização).

As amostras de fenolftaleína e 4-nitrofenol não mostraram atividade significativa. O vermelho fenol e azul de bromotimol mostraram atividade perceptível ao olho humano, mas o vermelho fenol foi mais evidente. A alteração de cor do verde de bromocresol foi próxima da mostrada pelo vermelho fenol. Foi observado que o vermelho fenol e o azul de bromotimol mostraram um desvio em relação às amostras obtidas por catálise homogênea. O vermelho fenol na catálise homogênea a cor apresentou componentes vermelho e amarelo enquanto que na catálise heterogênea as componentes foram verde e amarelo. Já o azul de bromotimol com a catálise homogênea apresentou componentes de cor verde e amarelo em meio alcalino e com catálise heterogênea apresentou componentes de cor vermelha e amarela.

Nas condições estudadas, a variação de cor dos sensores apenas foi claramente perceptível quando ΔE^* foi maior que 5. Dentro de todos os resultados de cor obtidos cabe uma análise da diferença de cor observada entre a medida de cor após 24h sob vapores ácidos e a medida de cor após 24h sob vapores alcalinos seguidas de 24h sob vapores ácidos (e vice-versa). Talvez estes sejam os resultados mais significativos por mostrarem que a cor final mostrada pelo sensor independe da história pregressa do sensor, ao menos quando observada pelo olho humano.

Os Esquemas 5 até 10 detalham os resultados de colorimetria obtidos. Os dados se referem aos processos conforme a legenda abaixo:



ΔE^*1 : diferença de cor entre a cor original do sensor e após 24 horas de exposição a vapores ácidos (HCl);

ΔE^*2 : diferença de cor entre a cor original do sensor e após 24 horas de exposição a vapores alcalinos (NH₄OH);

ΔE^*3 : diferença de cor entre a cor após 24 horas de exposição a vapores ácidos (HCl) e a cor após 24 horas de exposição a vapores ácidos (HCl) seguida de 24 horas de exposição a vapores alcalinos (NH₄OH);

ΔE^*4 : diferença de cor entre a cor após 24 horas de exposição a vapores de NH₄OH e a cor após 24 horas de exposição a vapores de NH₄OH seguida de 24 horas de exposição a vapores de HCl;

ΔE^*5 : diferença de cor entre a cor obtida após 24 horas de exposição a vapores ácidos (HCl) e a cor obtida após 24 horas de exposição a vapores alcalinos (NH₄OH) seguida de 24 horas de exposição a vapores ácidos (HCl);

ΔE^*6 : diferença de cor entre a cor obtida após 24 horas de exposição a vapores ácidos (HCl) seguida de 24 horas de exposição a vapores alcalinos (NH₄OH) e a cor obtida após 24 horas de exposição a vapores alcalinos (NH₄OH).

Esquema 5. Indicador de pH encapsulado em sílica exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição)

	Original	24h HCl	24h HCl + 24h NH ₄ OH	Original	24h NH ₄ OH	24h NH ₄ OH + 24h HCl
Fenolftaleína ΔE*		9,25		8,00		
			14,98			6,01
						5,67
					12,74	
Verde bromocresol de ΔE*		4,93		24,14		
			20,19			22,87
						3,64
					5,69	
4-nitrofenol ΔE*		10,11		20,37		
			10,10			12,98
						4,70
					7,78	
Vermelho fenol ΔE*		3,93		17,05		
			20,75			14,90
						5,40
					1,78	
Azul bromotimol de ΔE*		1,57		23,65		
			21,82			23,08
						15,69
					25,73	

Esquema 6. Indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição)

	Original	24h HCl	24h HCl + 24h NH ₄ OH	Original	24h NH ₄ OH	24h NH ₄ OH + 24h HCl
Fenolftaleína ΔE*		10,14			0,33	
			2,82			3,67
						1,72
					2,57	
Verde de bromocresol ΔE*		13,11			6,61	
			14,42			23,31
						4,49
					8,09	
4-nitrofenol ΔE*		2,77			0,77	
			1,30			5,45
						6,52
					1,46	
Vermelho fenol ΔE*		9,57			1,01	
			18,26			11,81
						5,71
					12,52	
Azul de bromotimol ΔE*		12,07			1,78	
			4,98			3,77
						1,64
					3,76	

Esquema 7. Indicador de pH adicionado in situ ao PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição)

	Original	24h HCl	24h HCl + 24h NH ₄ OH	Original	24h NH ₄ OH	24h NH ₄ OH + 24h HCl
Fenolftaleína ΔE*		10,80			0,40	
			10,94			1,77
						9,58
						1,25
Verde de bromocresol ΔE*		15,11			0,15	
			17,03			24,74
						28,35
						6,67
4-nitrofenol ΔE*		13,31			0,11	
			14,11			0,27
						13,48
						0,88
Vermelho fenol ΔE*		12,28			6,45	
			12,95			8,19
						12,17
						8,06
Azul de bromotimol ΔE*		11,66			1,27	
			16,67			10,26
						12,53
						16,53

Esquema 8. Indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise heterogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição)

	Original	24h HCl	24h HCl + 24h NH ₄ OH	Original	24h NH ₄ OH	24h NH ₄ OH + 24h HCl
Fenolftaleína ΔE*		4,91			8,01	
			2,18			6,37
						1,13
					7,10	
Verde bromocresol de ΔE*		9,68			16,49	
			10,74			6,50
						1,25
					12,29	
4-nitrofenol ΔE*		10,76			7,24	
			10,71			3,90
						7,83
					1,08	
Vermelho fenol ΔE*		7,63			5,85	
			3,30			5,37
						5,59
					8,65	
Azul bromotimol de ΔE*		3,80			13,44	
			11,03			12,17
						2,62
					7,78	

Esquema 9. Indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pastilha, 24 horas de exposição)

	Original	24h HCl	24h HCl + 24h NH ₄ OH	Original	24h NH ₄ OH	24h NH ₄ OH + 24h HCl
Fenolftaleína ΔE*		6,99			4,86	
			2,00			5,11
						6,74
					11,49	
Verde de bromocresol ΔE*		19,58			12,43	
			23,44			23,80
						3,05
					8,51	
4-nitrofenol ΔE*		14,17			4,72	
			5,89			4,52
						9,15
					8,29	
Vermelho fenol ΔE*		7,86			3,52	
			10,11			7,46
						5,47
					10,49	
Azul de bromotimol ΔE*		12,06			1,20	
			8,90			8,35
						10,14
					9,06	

Esquema 10. Indicador de pH adicionado in situ ao PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma pastilha, 24 horas de exposição)

	Original	24h HCl	24h HCl + 24h NH ₄ OH	Original	24h NH ₄ OH	24h NH ₄ OH + 24h HCl
Fenolftaleína ΔE*		2,11			3,55	
			2,64			0,62
						4,11
					2,82	
Verde de bromocresol ΔE*		0,97			1,94	
			0,98			0,99
						1,38
					1,69	
4-nitrofenol ΔE*		0,73			2,24	
			1,09			2,68
						8,75
					7,17	
Vermelho fenol ΔE*		2,02			2,62	
			4,08			2,97
						1,49
					2,68	
Azul de bromotimol ΔE*		0,46			2,56	
			1,72			2,17
						2,50
					4,99	

Esquema 11. Indicador de pH encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise heterogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma pastilha, 24h de exposição)

	Original	24h HCl	24h HCl + 24h NH ₄ OH	Original	24h NH ₄ OH	24h NH ₄ OH + 24h HCl
Fenolftaleína ΔE^*		1,96			4,86	
			3,83			4,42
						6,82
					4,56	
Verde de bromocresol ΔE^*		9,36			6,08	
			13,41			10,18
						4,44
					2,73	
4-nitrofenol ΔE^*		2,41			7,03	
			3,31			2,39
						6,11
					6,78	
Vermelho fenol ΔE^*		11,91			17,56	
			12,64			17,46
						4,11
					13,07	
Azul de bromotimol ΔE^*		4,89			8,23	
			22,83			8,62
						6,96
					18,65	

Os resultados de porosimetria de nitrogênio (BET/BJH) também mostraram uma redução da área específica com o aumento do teor de PS. Os resultados de porosimetria não mostraram tendências claras, mostraram que a porosidade e a área específica diminuem com adição de PS ao suporte. Buscando mais informações sobre a estrutura do suporte, uma amostra foi calcinada antes de ser analisada por porosimetria de nitrogênio. A Figura 25 mostra as isotermas obtidas. A diferença entre os resultados obtidos sugere que os poros são preenchidos pelo PS.

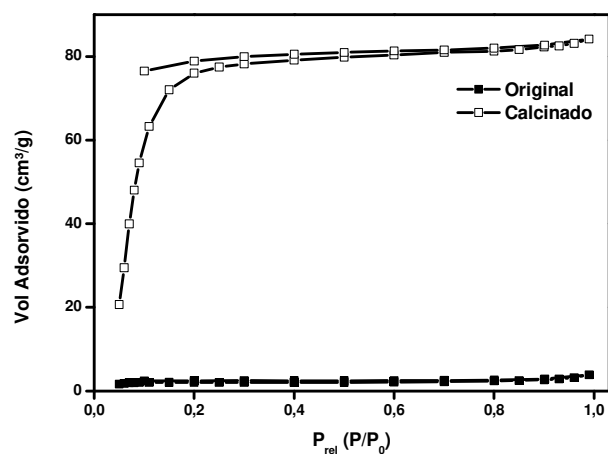


Figura 25. Isotermas de BET/BJH do suporte de catalisador antes e após calcinação.

Os resultados de espectroscopia de infravermelho (FTIR) mostraram que o PS é incorporado ao suporte de maneira homogênea. Também mostraram que o aumento do teor de PS conduz a uma redução no teor de estruturas $(SiO)_6$, ou seja a estrutura se torna mais compacta, que condiz com a redução de atividade catalítica observada.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram a viabilidade do sensores de pH obtidos pela inclusão de indicadores de pH encapsulados em sílica em uma matriz de polietileno.

Os resultados de espectroscopia de infravermelho (FTIR) mostraram que o PS é incorporado ao suporte misto de maneira homogênea. Também mostraram que o aumento do teor de PS conduz a uma redução no teor de estruturas $(\text{SiO})_6$, ou seja a estrutura se torna mais compacta, que condiz com a redução de atividade catalítica observada. A comparação de resultados de FTIR com FTIR-ATR também mostrou que a distribuição do PS no interior dos grãos é similar à distribuição na superfície dos grãos.

Os resultados de porosimetria de nitrogênio mostraram uma redução na área específica do suporte catalítico, sugerindo disposição do PS nos poros.

Da mesma forma, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) não mostrou separação de fases. A microscopia eletrônica de varredura com emissão de Raios X por dispersão de energia mostrou que na superfície dos grãos ocorre uma distribuição homogênea do PS na matriz de sílica.

A atividade catalítica mostrou uma redução com o aumento do teor de PS no suporte. Quando a relação $[\text{TEOS}]/[\text{SiCl}_4]$ varia de 0,5 para 1 a variação na atividade catalítica é pouco significativa. No entanto, quando a relação sobe para 1,5 ocorre uma queda mais pronunciada. Na temperatura entre 80 e 100°C não foi observada alteração significativa na atividade catalítica, mostrando que não ocorre desativação do catalisador.

Os polímeros obtidos com os suportes mistos apresentaram comportamento similar na análise de TGA e DSC. Dos resultados de DSC ocorre um aumento da

cristalinidade com o aumento do teor de PS no suporte. Também observamos uma redução na cristalinidade com o aumento da relação [TEOS]/[SiCl₄].

A adição de PS ao suporte catalítico produziu um pequeno alargamento na distribuição de massa molar.

A incorporação dos indicadores de pH à sílica pelo método sol-gel ácido não mostrou significativa alteração na área específica da sílica. Nas condições empregadas, não foi observada significativa lixiviação dos indicadores de pH da sílica.

O efeito dos indicadores de pH sobre a atividade catalítica do (Cp₂ZrCl₂) não foi significativa e apresentou pequenas variações com a natureza do indicador de pH.

Os indicadores incorporados ao polietileno na forma de solução apresentaram lixiviação e não mostraram atividade significativa. Em função destes resultados consideramos este método pouco viável.

Somente os resultados de diferença de cor (ΔE^*) maiores que 5 foram claramente perceptíveis a olho nu. Entre os indicadores de pH encapsulados em sílica e incorporados por catálise em meio homogêneo, o verde de bromocresol apresentou a atividade mais perceptível. De maneira similar, quando incorporado via catálise em meio heterogêneo, o verde de bromocresol mostrou a atividade mais perceptível.

Quando incorporados via catálise em meio heterogêneo, o vermelho fenol e o azul de bromotimol mostraram um desvio em relação às amostras obtidas por catálise em meio homogêneo.

A obtenção de sensores de pH através do encapsulamento de indicadores de pH em sílica pelo método sol-gel ácido e posterior incorporação ao polietileno durante sua síntese (tanto por catálise em meio homogêneo quanto por catálise em meio heterogêneo) se mostrou viável. A percepção da atividade dos sensores varia com a natureza do sensor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Liu, T.; Wang, W.; Ding, H.; Yi, D. Smartphone-Based Hand-Held Optical Fiber Fluorescence Sensor for On-Site pH Detection. *IEEE Sens. J.* **2019**, *19*, 9441.
2. Schäfer, M.; Bräuler, V.; Ulber, R. Bio-Sensing of Metal Ions by a Novel 3D-Printable Smartphone Spectrometer. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *255*, 1902.
3. Raju, R.; Bridges, G. E.; Bhadra, S. Wireless Passive Sensors for Food Quality Monitoring: Improving the Safety of Food Products. *IEEE Antennas Propag. Mag.* **2020**, *62*, 76.
4. Bhadra, S.; Narvaez, C.; Thomson, D. J.; Bridges, G. E. Non-Destructive Detection of Fish Spoilage Using a Wireless Basic Volatile Sensor. *Talanta* **2015**, *134*, 718.
5. Kobayashi, S.; Müllen, K.; (Editors). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*; 2015.
6. Lakshmi, G. B. V. S.; Yadav, A. K.; Mehlawat, N.; Jalandra, R.; Solanki, P. R.; Kumar, A. Gut Microbiota Derived Trimethylamine N-Oxide (TMAO) Detection through Molecularly Imprinted Polymer Based Sensor. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 1338.
7. Kwon, N. Y.; Kim, D.; Son, J. H.; Jang, G. S.; Lee, J. H.; Lee, T. S. Simultaneous Detection and Removal of Mercury Ions in Aqueous Solution with Fluorescent Conjugated Polymer-Based Sensor Ensemble. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1061.
8. Choudhury, N.; Saha, B.; De, P. Recent Progress in Polymer-Based Optical Chemosensors for Cu²⁺ and Hg²⁺ Ions: A Comprehensive Review. *Eur. Polym. J.* **2021**, *145*, 110233.
9. Al-Zahrani, S. A.; Khan, I. Preparation and Characterization of CNTs Reinforced polyaniline@Zn-CuO Nanocomposite for Environmental Applications. *Alexandria Eng. J.* **2021**, *60*, 4857.

10. Hu, J.; Liu, S. Responsive Polymers for Detection and Sensing Applications: Current Status and Future Developments. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8315.
11. Liang, T.; Sun, G.; Cao, L.; Li, J.; Wang, L. A pH and NH₃ Sensing Intelligent Film Based on Artemisia Sphaerocephala Krasch. Gum and Red Cabbage Anthocyanins Anchored by Carboxymethyl Cellulose Sodium Added as a Host Complex. *Food Hydrocoll.* **2019**, *87*, 858.
12. Ma, Q.; Du, L.; Wang, L. Tara Gum/polyvinyl Alcohol-Based Colorimetric NH₃ Indicator Films Incorporating Curcumin for Intelligent Packaging. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *244*, 759.
13. Pavlyukovich, N. G.; Murashov, D. A.; Dorozhkina, G. N.; Rozanov, I. A. Physicochemical Characteristics of the Reaction of Vapors of Organic Liquids with Divinyl-Styrene and Isoprene Polymer Films of Piezoelectric Chemical Sorption Sensors. *J. Anal. Chem.* **2000**, *55*, 469.
14. Su, P. G.; Chen, I. C.; Wu, R. J. Use of poly(2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonate) Modified with Tetraethyl Orthosilicate as Sensing Material for Measurement of Humidity. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *449*, 103.
15. Goldberg, H. D.; Brown, R. B.; Liu, D. P.; Meyerhoff, M. E. Screen Printing: A Technology for the Batch Fabrication of Integrated Chemical-Sensor Arrays. *Sensors Actuators B. Chem.* **1994**, *21*, 171.
16. Liu, K.; Du, G.; Zhao, M.; Ye, L.; Shen, H.; Jiang, L. A Polymer-Based Probe for Specific Discrimination of Cysteine. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 4859.
17. Aswini, K. K.; Mohan, A. M. V.; Biju, V. M. Molecularly Imprinted Polymer Based Electrochemical Detection of L-Cysteine at Carbon Paste Electrode. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *37*, 321.
18. Ding, L.; Li, X.; Hu, L.; Zhang, Y.; Jiang, Y.; Mao, Z.; Xu, H.; Wang, B.; Feng, X.; Sui, X. A Naked-Eye Detection Polyvinyl Alcohol/cellulose-Based pH Sensor for Intelligent Packaging. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *233*, 115859.
19. Adhikari, B.; Majumdar, S. Polymers in Sensor Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 699.
20. Kaur, K.; Kaur, M.; Kaur, A.; Singh, J.; Singh, N.; Mittal, S. K.; Kaur, N. Polymer-Based Biocompatible Fluorescent Sensor for Nano-Molar Detection of Zn²⁺ in Aqueous Medium and Biological Samples. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 99.
21. Li, G.; Tao, F.; Liu, Q.; Wang, L.; Wei, Z.; Zhu, F.; Chen, W.; Sun, H.; Zhou, Y. A Highly Selective and Reversible Water-Soluble Polymer Based-Colorimetric Chemosensor for Rapid Detection of Cu²⁺ in Pure Aqueous Solution. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4513.
22. Harito, C.; Utari, L.; Putra, B. R.; Yulianto, B.; Purwanto, S.; Zaidi, S. Z. J.; Bavykin, D. V.; Marken, F.; Walsh, F. C. Review—The Development of

- Wearable Polymer-Based Sensors: Perspectives. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 37566.
23. Andretta, R.; Luchese, C. L.; Tessaro, I. C.; Spada, J. C. Development and Characterization of pH-Indicator Films Based on Cassava Starch and Blueberry Residue by Thermocompression. *Food Hydrocoll.* **2019**, *93*, 317.
 24. Dong, H.; Ling, Z.; Zhang, X.; Zhang, X.; Ramaswamy, S.; Xu, F. Smart Colorimetric Sensing Films with High Mechanical Strength and Hydrophobic Properties for Visual Monitoring of Shrimp and Pork Freshness. *Sensors Actuators, B Chem.* **2020**, *309*, 127752.
 25. Ezati, P.; Tajik, H.; Moradi, M.; Molaei, R. Intelligent pH-Sensitive Indicator Based on Starch-Cellulose and Alizarin Dye to Track Freshness of Rainbow Trout Fillet. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *132*, 157.
 26. Ezati, P.; Tajik, H.; Moradi, M. Fabrication and Characterization of Alizarin Colorimetric Indicator Based on Cellulose-Chitosan to Monitor the Freshness of Minced Beef. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *285*, 519.
 27. Huang, J.; Chen, M.; Zhou, Y.; Li, Y.; Hu, Y. Functional Characteristics Improvement by Structural Modification of Hydroxypropyl Methylcellulose Modified Polyvinyl Alcohol Films Incorporating Roselle Anthocyanins for Shrimp Freshness Monitoring. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *162*, 1250.
 28. Jamróz, E.; Kulawik, P.; Guzik, P.; Duda, I. The Verification of Intelligent Properties of Furcellaran Films with Plant Extracts on the Stored Fresh Atlantic Mackerel during Storage at 2 °C. *Food Hydrocoll.* **2019**, *97*, 105211.
 29. Marangoni Júnior, L.; Vieira, R. P.; Jamróz, E.; Anjos, C. A. R. Furcellaran: An Innovative Biopolymer in the Production of Films and Coatings. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *252*.
 30. Jiang, G.; Hou, X.; Zeng, X.; Zhang, C.; Wu, H.; Shen, G.; Li, S.; Luo, Q.; Li, M.; Liu, X.; Chen, A.; Wang, Z.; Zhang, Z. Preparation and Characterization of Indicator Films from Carboxymethyl-Cellulose/starch and Purple Sweet Potato (*Ipomoea Batatas* (L.) Lam) Anthocyanins for Monitoring Fish Freshness. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *143*, 359.
 31. Kurek, M.; Garofulić, I. E.; Bakić, M. T.; Ščetar, M.; Uzelac, V. D.; Galić, K. Development and Evaluation of a Novel Antioxidant and pH Indicator Film Based on Chitosan and Food Waste Sources of Antioxidants. *Food Hydrocoll.* **2018**, *84*, 238.
 32. Kuswandi, B.; Nurfawaidi, A. On-Package Dual Sensors Label Based on pH Indicators for Real-Time Monitoring of Beef Freshness. *Food Control* **2017**, *82*, 91.

33. Liu, J.; Wang, H.; Guo, M.; Li, L.; Chen, M.; Jiang, S.; Li, X.; Jiang, S. Extract from *Lycium Ruthenicum* Murr. Incorporating κ -Carrageenan Colorimetric Film with a Wide pH-sensing Range for Food Freshness Monitoring. *Food Hydrocoll.* **2019**, *94*, 1.
34. Merz, B.; Capello, C.; Leandro, G. C.; Moritz, D. E.; Monteiro, A. R.; Valencia, G. A. A Novel Colorimetric Indicator Film Based on Chitosan, Polyvinyl Alcohol and Anthocyanins from Jambolan (*Syzygium Cumini*) Fruit for Monitoring Shrimp Freshness. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *153*, 625.
35. Moazami Goodarzi, M.; Moradi, M.; Tajik, H.; Forough, M.; Ezati, P.; Kuswandi, B. Development of an Easy-to-Use Colorimetric pH Label with Starch and Carrot Anthocyanins for Milk Shelf Life Assessment. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *153*, 240.
36. Qin, Y.; Liu, Y.; Yong, H.; Liu, J.; Zhang, X.; Liu, J. Preparation and Characterization of Active and Intelligent Packaging Films Based on Cassava Starch and Anthocyanins from *Lycium Ruthenicum* Murr. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *134*, 80.
37. Qin, Y.; Xu, F.; Yuan, L.; Hu, H.; Yao, X.; Liu, J. Comparison of the Physical and Functional Properties of Starch/polyvinyl Alcohol Films Containing Anthocyanins And/or Betacyanins. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *163*, 898.
38. Ebrahimi Tirtashi, F.; Moradi, M.; Tajik, H.; Forough, M.; Ezati, P.; Kuswandi, B. Cellulose/chitosan pH-Responsive Indicator Incorporated with Carrot Anthocyanins for Intelligent Food Packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *136*, 920.
39. Di, W.; Czarny, R. S.; Fletcher, N. A.; Krebs, M. D.; Clark, H. A. Comparative Study of Poly (ϵ -Caprolactone) and Poly(Lactic-Co-Glycolic Acid) -Based Nanofiber Scaffolds for pH-Sensing. *Pharm. Res.* **2016**, *33*, 2433.
40. Ezati, P.; Rhim, J. W.; Moradi, M.; Tajik, H.; Molaei, R. CMC and CNF-Based Alizarin Incorporated Reversible pH-Responsive Color Indicator Films. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *246*, 116614.
41. Li, Y.; Ying, Y.; Zhou, Y.; Ge, Y.; Yuan, C.; Wu, C.; Hu, Y. A pH-Indicating Intelligent Packaging Composed of Chitosan-Purple Potato Extractions Strength by Surface-Deacetylated Chitin Nanofibers. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *127*, 376.
42. Ma, Q.; Liang, T.; Cao, L.; Wang, L. Intelligent Poly (Vinyl Alcohol)-Chitosan Nanoparticles-Mulberry Extracts Films Capable of Monitoring pH Variations. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *108*, 576.
43. Mohammadlinejhad, S.; Almasi, H.; Moradi, M. Immobilization of Echiium Amoenum Anthocyanins into Bacterial Cellulose Film: A Novel Colorimetric pH

- Indicator for Freshness/spoilage Monitoring of Shrimp. *Food Control* **2020**, *113*, 107169.
44. Moradi, M.; Tajik, H.; Almasi, H.; Forough, M.; Ezati, P. A Novel pH-Sensing Indicator Based on Bacterial Cellulose Nanofibers and Black Carrot Anthocyanins for Monitoring Fish Freshness. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *222*, 115030.
 45. Duong, H. D.; Shin, Y.; Rhee, J. II. Development of Novel Optical pH Sensors Based on Coumarin 6 and Nile Blue A Encapsulated in Resin Particles and Specific Support Materials. *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *107*, 110323.
 46. Weston, M.; Phan, M. A. T.; Arcot, J.; Chandrawati, R. Anthocyanin-Based Sensors Derived from Food Waste as an Active Use-by Date Indicator for Milk. *Food Chem.* **2020**, *326*, 127017.
 47. Illy, N.; Corcé, V.; Zimbron, J.; Molinié, V.; Labourel, M.; Tresset, G.; Degrouard, J.; Salmain, M.; Guégan, P. pH-Sensitive Poly(ethylene glycol)/Poly(ethoxyethyl Glycidyl Ether) Block Copolymers: Synthesis, Characterization, Encapsulation, and Delivery of a Hydrophobic Drug. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1.
 48. Zaggout, F. R.; El-Ashgar, N. M.; Zourab, S. M.; El-Nahhal, I. M.; Motaweh, H. Encapsulation of Methyl Orange pH-Indicator into a Sol-Gel Matrix. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2928.
 49. Zaggout, F. R.; El-Nahhal, I. M.; Zourab, S. M.; El-Ashgar, N. M.; El-Dawahedy, N.; Motaweh, H. Encapsulation of Methyl Red pH-Indicator into a Sol-Gel Matrix. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2005**, *26*, 629.
 50. Zaggout, F. R. Encapsulation of Bromothymol Blue pH-Indicator into a Sol-Gel Matrix. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2006**, *27*, 175.
 51. Zaggout, F. R.; Elazzez, H. A.; Qaraman, A. E. F. A.; El Nahal, I. Entrapment of pH Universal Indicator into Sol-Gel Matrix. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2006**, *27*, 561.
 52. Zaggout, F. R. Entrapment of Phenol Red pH Indicator into a Sol-Gel Matrix. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1026.
 53. Xie, X.; Deng, Y.; Peng, J.; Zheng, S.; Cao, C.; Xie, W.; Li, X. Nanoparticle-Reinforced Silica Gels with Enhanced Mechanical Properties and Excellent pH-Sensing Performance. *Part. Part. Syst. Charact.* **2020**, *37*, 1.
 54. Islam, S.; Bakhtiar, H.; Shukri, W. N. W.; Aziz, M. S. abd; Riaz, S.; Naseem, S. Optically Active-Thermally Stable Multi-Dyes Encapsulated Mesoporous Silica Aerogel: A Potential pH Sensing Nanomatrix. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *274*, 183.

55. Islam, S.; Bidin, N.; Riaz, S.; Naseem, S. Self-Assembled Hierarchical Phenolphthalein Encapsulated Silica Nanoparticles: Structural, Optical and Sensing Response. *Sensors Actuators, A Phys.* **2017**, *266*, 111.
56. Islam, S.; Bakhtiar, H.; Naseem, S.; Abd Aziz, M. S. Bin; Bidin, N.; Riaz, S.; Ali, J. Surface Functionality and Optical Properties Impact of Phenol Red Dye on Mesoporous Silica Matrix for Fiber Optic pH Sensing. *Sensors Actuators, A Phys.* **2018**, *276*, 267.
57. Islam, S.; Bakhtiar, H.; Duralim, M. B.; Binti Sapongi, H. H. J.; Riaz, S.; Naseem, S.; Musa, N. B.; pik Suan, L.; bin Abdullah, M. Influence of Organic pH Dyes on the Structural and Optical Characteristics of Silica Nanostructured Matrix for Fiber Optic Sensing. *Sensors Actuators, A Phys.* **2018**, *282*, 28.
58. Ha, C. T.; Lien, N. T. H.; Anh, N. D.; Lam, N. L. Development of Natural Anthocyanin Dye-Doped Silica Nanoparticles for pH and Borate-Sensing Applications. *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 6843.
59. Jurmanović, S.; Kordić, Š.; Steinberg, M. D.; Steinberg, I. M. Organically Modified Silicate Thin Films Doped with Colourimetric pH Indicators Methyl Red and Bromocresol Green as pH Responsive Sol-Gel Hybrid Materials. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 2234.
60. Brentano Capeletti, L.; dos Santos, C.; da Rocha, Z. N.; Borba Cardoso, M.; dos Santos, J. H. Z. Chemically Modified Silica-Based Sensors: Effect of the Nature of Organosilane. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *282*, 798.
61. Fang, Z.; Zhao, Y.; Warner, R. D.; Johnson, S. K. Active and Intelligent Packaging in Meat Industry. *Trends Food Sci. Technol.* **2017**, *61*, 60.
62. Wang, C.; Yusufu, D.; Mills, A. A Smart Adhesive “Consume Within” (CW) Indicator for Food Packaging. *Food Packag. Shelf Life* **2019**, *22*, 100395.
63. Alpaslan, D.; Ersen Dudu, T.; Aktas, N. Synthesis of Smart Food Packaging from Poly (Gelatin-Co-Dimethyl Acrylamide) / Citric Acid-Red Apple Peel Extract. *Soft Mater.* **2021**, *19*, 64.
64. Lyu, J. S.; Choi, I.; Hwang, K. S.; Lee, J. Y.; Seo, J.; Kim, S. Y.; Han, J. Development of a BTB-/TBA+ Ion-Paired Dye-Based CO₂ Indicator and Its Application in a Multilayered Intelligent Packaging System. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *282*, 359.
65. Arreche, R.; Blanco, M.; Vázquez, P.; Martín-Martínez, J. M. Use of New Silica Fillers as Additives for Polymers Used in Packaging of Fruit. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1907.
66. Kaminsky, W. Polymerization Catalysis. *Catal. Today* **2000**, *62*, 23.
67. Coates, G. W. Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.

68. Ciardelli, F.; Altomare, A.; Michelotti, M. From Homogeneous to Supported Metallocene Catalysts. *Catal. Today* **1998**, *41*, 149.
69. Hlatky, G. G. Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
70. Rodrigues, S.; Silveira, F.; Dos Santos, J. H. Z.; Ferreira, M. L. An Explanation for Experimental Behavior of Hybrid Metallocene Silica-Supported Catalyst for Ethylene Polymerization. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *216*, 19.
71. Chu, K.-J.; Soares, J. B. P.; Penlidis, A. Effect of Hydrogen on Ethylene Polymerization Using in-Situ Supported Metallocene Catalysts. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 552.
72. Hamilton, P.; Song, H.; Luss, D. Dual-Site Supported Metallocene Catalyst Design for Bimodal Polyolefin Synthesis. *AIChE J.* **2007**, *53*, 687.
73. dos Santos, J. H. Z.; Fisch, A. G.; Cardoso, N. S. M.; Secchi, A. Alargamento Da Distribuição de Massa Molar de Polímeros Sintetizados Com Catalisadores Metalocênicos Dual-Site. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1199.
74. Moya, E. L.; Van Grieken, R.; Carrero, A.; Paredes, B. Bimodal Poly(propylene) through Binary Metallocene Catalytic Systems as an Alternative to Melt Blending. *Macromol. Symp.* **2012**, *321–322*, 46.
75. Kurek, A.; Mark, S.; Enders, M.; Stürzel, M.; Mülhaupt, R. Two-Site Silica Supported Fe/Cr Catalysts for Tailoring Bimodal Polyethylenes with Variable Content of UHMWPE. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *383–384*, 53.
76. Tsurugi, H.; Yamamoto, K.; Rochat, R.; Mashima, K. Non-Bridged Half-Metallocene Complexes of Group 4-6 Metals with Chelating Ligands as Well-Defined Catalysts for α -Olefin Polymerization. *Polym. J.* **2015**, *47*, 2.
77. Nietzel, S.; Joe, D.; Krumpfer, J. W.; Schellenberger, F.; Alsaygh, A. A.; Fink, G.; Klapper, M.; Müllen, K. Organic Nanoparticles as Fragmentable Support for Ziegler-Natta Catalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53*, 15.
78. Dorresteyn, R.; Nietzel, S.; Joe, D.; Gerkmann, Y.; Fink, G.; Klapper, M.; Müllen, K. Metallocene Supported on Porous and Nonporous Polyurethane Particles for Ethylene Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52*, 450.
79. Klapper, M.; Joe, D.; Nietzel, S.; Krumpfer, J. W.; Müllen, K. Olefin Polymerization with Supported Catalysts as an Exercise in Nanotechnology. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 802.
80. Sinn, H.; Kaminsky, W. Ziegler-Natta Catalysis. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.

81. Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.-J.; Woldt, R. "Living Polymers" on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
82. Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. Bis(cyclopentadienyl)zirkon-Verbindungen Und Aluminoxan Als Ziegler-Katalysatoren Für Die Polymerisation Und Copolymerisation von Olefinen. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.
83. Delferro, M.; Marks, T. J. Multinuclear Olefin Polymerization Catalysts. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450.
84. Kaminsky, W.; Steiger, R. Polymerization of Olefins with Homogeneous Zirconocene/alumoxane Catalysts. *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
85. Zurek, E.; Woo, T. K.; Firman, T. K.; Ziegler, T. Modeling the Dynamic Equilibrium between Oligomers of (AIOCH₃)₃N in Methylaluminoxane (MAO). A Theoretical Study Based on a Combined Quantum Mechanical and Statistical Mechanical Approach. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 361.
86. Kaminsky, W. New Polymers by Metallocene Catalysis. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
87. Chien, J. C. W. Supported Metallocene Polymerization Catalysis. *Top. Catal.* **1999**, *7*, 23.
88. Chu, K. J.; Soares, J. B. P.; Penlidis, A. Polymerization Mechanism for in Situ Supported Metallocene Catalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 462.
89. Brambilla, R. Metalocenos Suportados Sobre Materiais Híbridos À Base de Sílica-Magnésia Sintetizados Pelo Método Sol-Gel, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Brasil, 2011.
90. Bernardes, A. A. Encapsulamento de Metalocenos Em Óxidos Binários Tipo SiO₂-CrO₃, SiO₂-MoO₃ E SiO₂-WO₃ Através Do Método Sol-Gel Não Hidrolítico: Sitemas Modificados Com Grupos Organosilanos, UFRGS, 2014.
91. Smeets, V.; Styskalik, A.; Debecker, D. P. Non-Hydrolytic Sol-gel as a Versatile Route for the Preparation of Hybrid Heterogeneous Catalysts. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2021**, *97*, 505.
92. Kitagawa, T.; Uozumi, T.; Soga, K.; Takata, T. Syndiospecific Propene Polymerization with Polymer-Supported Metallocene Catalyst. *Polymer (Guildf).* **1997**, *38*, 615.
93. Soga, K.; Arai, T.; Hoang, B. T.; Uozumi, T. Olefin Polymerization with Metallocene Catalysts Supported on Polysiloxane Derivatives. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 905.

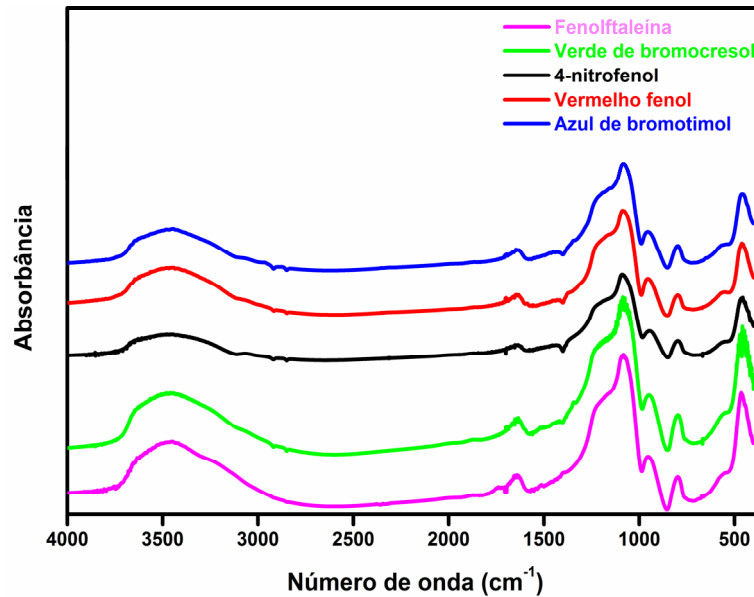
94. Hong, S. C.; Ban, H. T.; Kishi, N.; Jin, J.; Uozumi, T.; Soga, K. Ethene Polymerization with a Poly(styrene-Co-Divinylbenzene) Beads Supported Rac-Ph₂Si(Ind)₂ZrCl₂catalyst. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1393.
95. Ban, H. T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. Synthesis of Metallocene Catalysts Supported on Poly[p-(Silylene)phenylene] Derivatives for the Application to Olefin Polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1897.
96. Nenov, N.; Koch, M.; Klapper, M.; Müllen, K. PEO-Functionalized Polystyrene as Polymeric Support in Metallocene Catalysed Olefin Polymerisation. *Polym. Bull.* **2002**, *47*, 391.
97. Klapper, M.; Jang, Y. J.; Bieber, K.; Nemnich, T.; Nenov, N.; Müllen, K. New Organic Supports for Metallocene Catalysts Applied in Olefin Polymerizations. *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 131.
98. Liu, S.; Meng, F.; Yu, G.; Huang, B. Preparation of Polymer-Supported Zirconocene Catalysts and Olefin Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 2253.
99. Stork, M.; Koch, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; Gregorius, H.; Rief, U. Ethylene Polymerization Using Crosslinked Polystyrene as Support for Zirconocene Dichloride/methylaluminumoxane. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 210.
100. Zhang, J.; Jin, G. X. Self-Immobilized and Polymerized Miscellaneous Metallocene Catalysts for Ethylene Polymerization. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 683.
101. Hong, S.; Rief, U.; Kristen, M. Ethylene (Co)Polymerization with Metallocene Catalysts Encapsulated in Gel-Type Poly(styrene-Co-Divinylbenzene) Beads. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1447.
102. Hok, S.; Vassilian, J.; Schore, N. E. Catalytically Active, Recyclable Zirconocene Supported at Cross-Links within Porous Polymer Disks. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2365.
103. Wang, W.; Wang, L.; Wang, J.; Wang, J.; Ma, Z. Novel Polystyrene-Supported Zirconocene Catalyst for Olefin Polymerization and Its Catalytic Kinetics. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2650.
104. Zhou, J. M.; Li, N. H.; Bu, N. Y.; Lynch, D. T.; Wanke, S. E. Gas-Phase Ethylene Polymerization over Polymer-Supported Metallocene Catalysts. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1319.
105. Wu, L.; Zhou, J.-M.; Lynch, D. T.; Wanke, S. E. Polymer-Supported Metallocene Catalysts for Gas-Phase ethylene/1-Hexene Polymerization. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *293*, 180.
106. Lijun, D.; Wei, Q.; Jingdai, W.; Yongrong, Y.; Wenqing, W.; Binbo, J. An Improved Phase-Inversion Process for the Preparation of Silica/poly[styrene-

- Co-(Acrylic Acid)] Core-Shell Microspheres: Synthesis and Application in the Field of Polyolefin Catalysis. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 584.
107. Chung, J. S.; Hsu, J. C. A Kinetic Analysis on the Gas Phase Polymerization of Ethylene over Polymer Supported (CH₃)₂Si[Ind]₂ZrCl₂ Catalyst. *Polymer*. **2002**, *43*, 1307.
 108. Zhu, H.; Jin, G. X.; Hu, N. Polymer Immobilized Silane Bridged Metallocene Catalysts for Ethylene Polymerization. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 167.
 109. Koch, M.; Falcou, A.; Nenov, N.; Klapper, M.; Müllen, K. Reversibly Crosslinked Networks of Nanoparticles in Metallocene-Catalyzed Olefin Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1455.
 110. Kishi, N.; Ahn, C. H.; Jin, J.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. Synthesis of Polymer Supported Borate Cocatalysts and Their Application to Metallocene Polymerizations. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 4005.
 111. Barrett, A. G. M.; De Miguel, Y. R. A Well-Defined Metallocene Catalyst Supported on Polystyrene Beads. *Chem. Commun.* **1998**, No. 19, 2079.
 112. Barrett, A. G. M.; De Miguel, Y. R. Synthesis and Characterization of a New Polymer Support for a Metallocene Catalyst. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3785.
 113. Shearer, A. S.; De Miguel, Y. R. The Synthesis of Resin-Bound Tetramethylcyclopentadienes: An Evaluation of Two Methodologies. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 447.
 114. Shearer, A. S.; de Miguel, Y. R.; Minich, E. A.; Pochan, D.; Jenny, C. Polymer-Supported Metallocene Catalysts for Ethylene Polymerisation: Characterisation and Catalytic Studies. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 262.
 115. Chung, J. S. S.; Tairova, G.; Zhang, Y.; Hsu, J. C. C.; Bacon, D. W. W.; Univei-sity, Q.; McAuley, K. B.; Bacon, D. W. W. Polymer-Supported Metallocene Catalysts for Gas-Phase Ethylene Polymerization. *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, *19*, 597.
 116. Kalpana, S.; Priyadarshini, S. R.; Maria Leena, M.; Moses, J. A.; Anandharamakrishnan, C. Intelligent Packaging: Trends and Applications in Food Systems. *Trends Food Sci. Technol.* **2019**, *93*, 145.
 117. Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *407*, 309.
 118. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
 119. Ilavsky, J.; Jemian, P. R. Irena: Tool Suite for Modeling and Analysis of Small-Angle Scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 347.

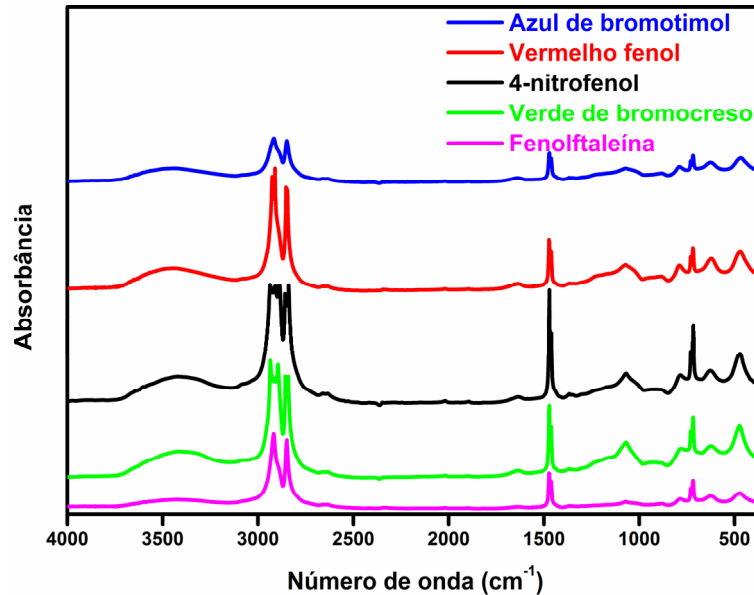
120. Fidalgo, A. M.; Ilharco, L. M. Tailoring the Structure and Hydrophobic Properties of Amorphous Silica by Silylation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 39.
121. Fidalgo, A.; Ciriminna, R.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. Role of the Alkyl - Alkoxide Precursor on the Structure and Catalytic Properties of Hybrid Sol - Gel Catalysts. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6686.
122. Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 392.
123. Fidalgo, A.; Ciriminna, R.; Ilharco, L. M.; Campestrini, S.; Carraro, M.; Pagliaro, M. The Grounds for the Activity of TPAP in Oxidation Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide When Confined in Hybrid Fluorinated Silica Matrices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2026.
124. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
125. Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
126. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. O Processo Sol Gel Uma Visao Fisico Quimica.pdf. *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171.
127. Santos, J. H. Z.; Uozumi, T.; Teranishi, T.; Sano, T.; Soga, K. Ethylene (Co)polymerization with Supported-Metallocenes Prepared by the Sol-Gel Method. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 4517.
128. Eskelinen, M.; Seppälä, J. V. Effect of Polymerization Temperature on the Polymerization of Ethylene with Dicyclopentadienylzirconiumdichloride/methylalumoxane Catalyst. *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 331.
129. Vickroy, V. V.; Schneider, H.; Abbott, R. F. The Separation of SEC Curves of HDPE into Flory Distributions. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 551.
130. Soares, J. B. P. Mathematical Modelling of the Microstructure of Polyolefins Made by Coordination Polymerization: A Review. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4131.
131. Tannous, K.; Soares, J. B. P. Gas-Phase Polymerization of Ethylene Using Supported Metallocene Catalysts: Study of Polymerization Conditions. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1895.
132. Soares, J. B. P. An Overview of Important Microstructural Distributions for Polyolefin Analysis. *Macromol. Symp.* **2007**, *257*, 1.

133. Alghyamah, A. A.; Soares, J. B. P. Simultaneous Deconvolution of the Molecular Weight and Chemical Composition Distribution of Polyolefins Made with Ziegler-Natta Catalysts. *Macromol. Symp.* **2009**, *285*, 81.
134. Islam, S.; Bidin, N.; Riaz, S.; Krishnan, G.; Daud, S.; Naseem, S.; Marsin, F. M. Sol-gel Based Optically Active Phenolphthalein Encapsulated Nanomatrices for Sensing Application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2016, *79*, 616.
135. El-Nahhal, I. M.; Zourab, S. M.; El-Ashgar, N. M. Encapsulation of Phenolphthalein pH-Indicator into a Sol-Gel Matrix. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2001**, *22*, 583.
136. Ullmann, M. A.; Bernardes, A. A.; dos Santos, J. H. Z. Silica-supported metallocene catalyst poisoning: The effect of surface modification on the efficiency of the catalytic system *Colloids and Surfaces A* **2019**, *565*, 36.

ANEXO I



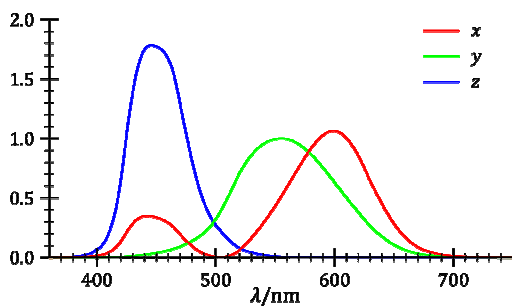
Espectros de FTIR: indicadores de pH encapsulados em sílica: fenolftaleína, verde de bromocresol, 4-nitrofenol, vermelho fenol e azul de bromotimol.



Espectros de FTIR: sensores obtidos por catálise homogênea com indicadores de pH encapsulados em sílica: fenolftaleína, verde de bromocresol, 4-nitrofenol, vermelho fenol e azul de bromotimol.

ANEXO II

Se o olho humano possui 3 tipos de sensores para luz, então (segundo CIE 1932), qualquer percepção de cor (visível) pode ser descrita como uma combinação das três cores primárias (tristimulus). Ou em termos de comprimento de onda do espectro visível



Podemos escrever qualquer cor no sistema tristimulus como

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

onde $x + y + z = 1$.

O que nos permite descrever uma cor em um sistema de coordenadas "*Chromaticity*" ou um diagrama "*Chromaticity*".

Em 1976 CIE propôs o espaço de cores $L^*a^*b^*$ que se relaciona com as coordenadas x , y e z pelas equações

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \\ a^* &= 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\ b^* &= 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \end{aligned}$$

onde X_n , Y_n e Z_n são os valores tristimulus do branco de referência.

Segundo esta mesma proposta, a diferença entre duas cores pode ser escrita como

$$\Delta E^*_{ab} = [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{1/2}$$

Como pessoas diferentes tem sensibilidade diferente algumas considerações sobre a ordem de grandeza de ΔE^*_{ab} são necessárias:

$\Delta E^*_{ab} < 1$ não são percebidas pelo olho humano;

$1 < \Delta E^*_{ab} < 2$ são percebidas somente por observadores experientes;

$2 < \Delta E^*_{ab} < 5$ são percebidas por observadores inexperientes;

$5 < \Delta E^*_{ab}$ são percebidas como duas cores distintas.

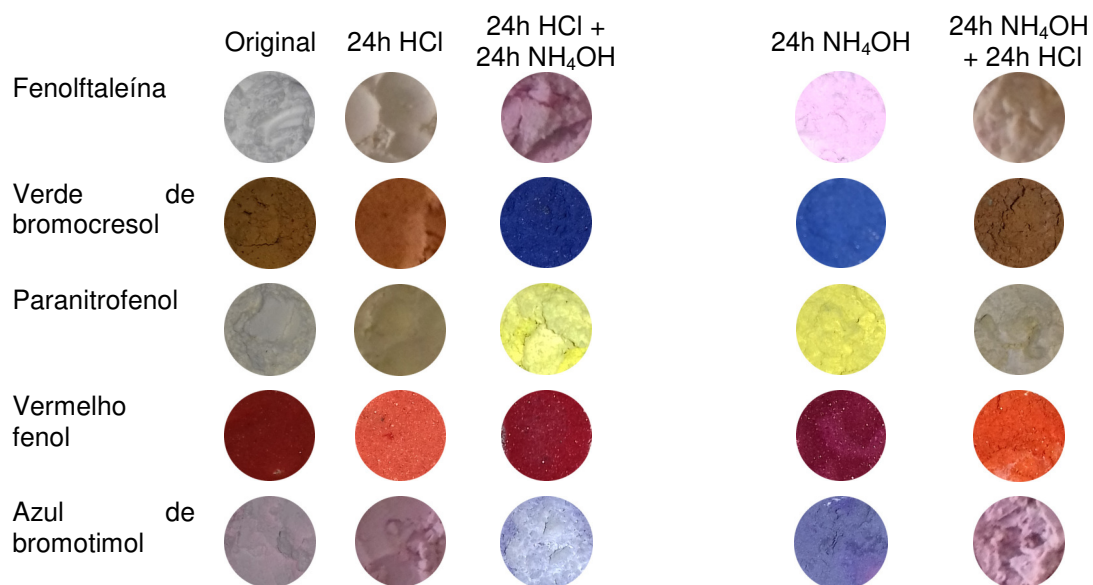
Nos ensaios realizados utilizamos como iluminante o padrão D65 que, segundo CIE, é a luz do dia meia (incluindo ultravioleta) com um temperatura de cor de 6504K.

Referências:

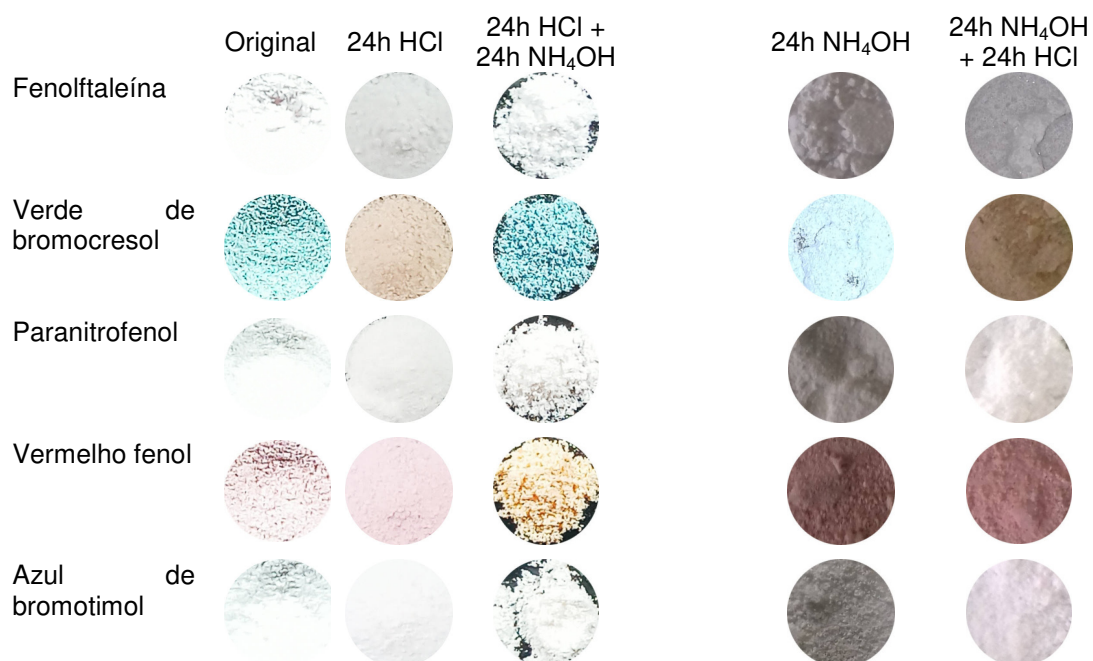
1. Fairchild, M. D. *Color Appearance Models*; John Wiley & Sons, 2005.
2. Schanda, J. (Editor) *Colorimetry Understanding the CIE System*; John Wiley & Sons, 2007.

ANEXO III

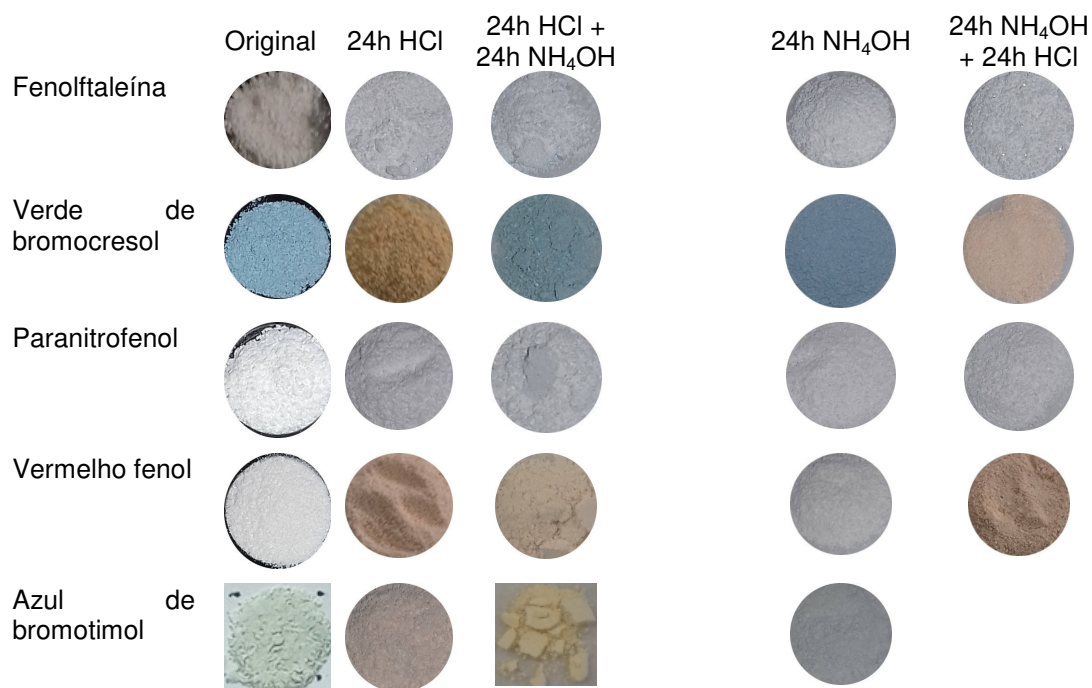
Corante encapsulado em sílica exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição)



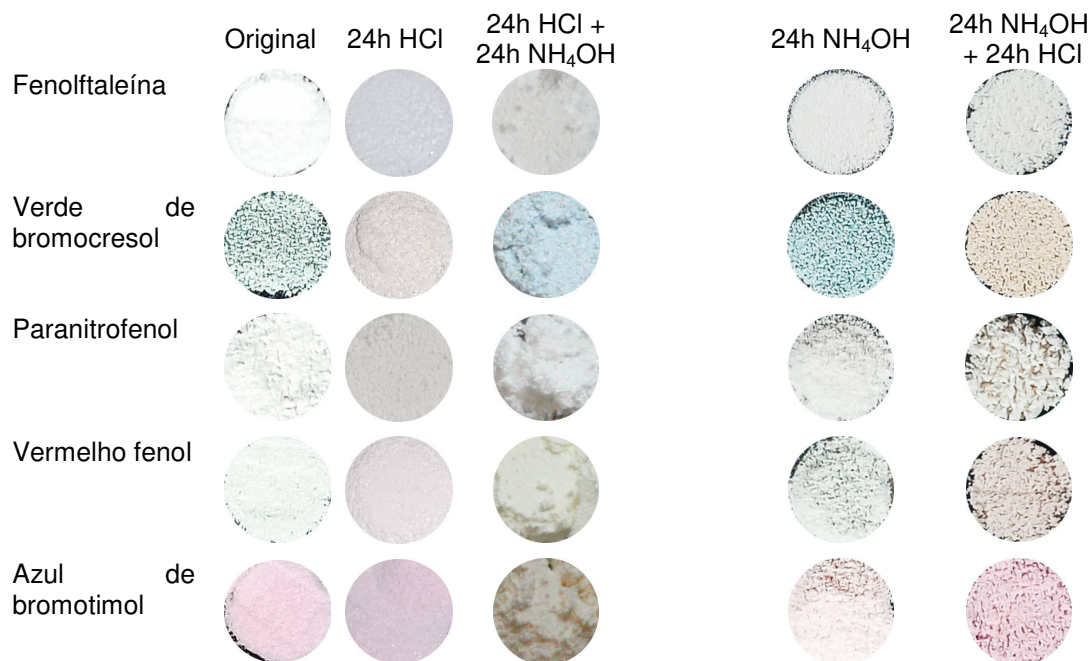
Corante encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição)



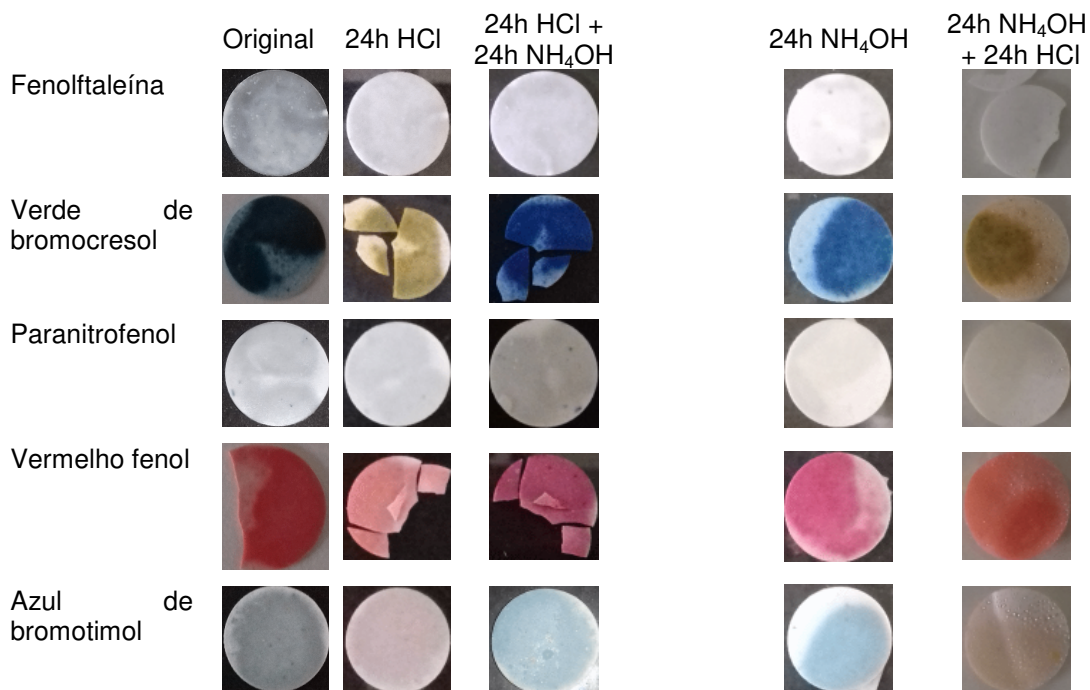
Corante adicionado *in situ* ao PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição)



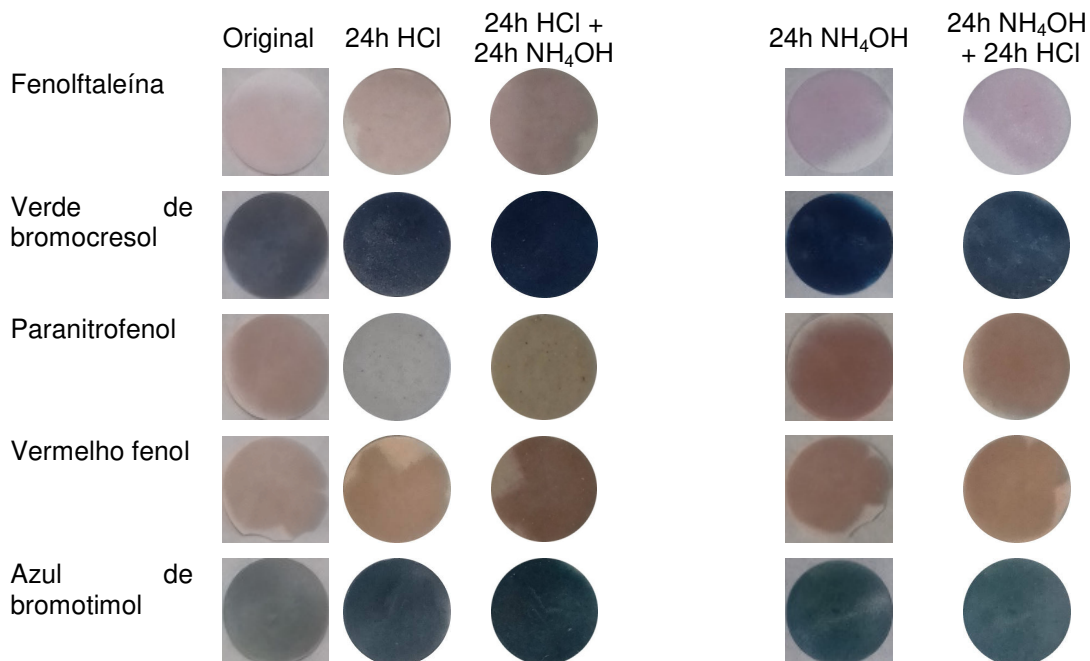
Corante encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise heterogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pó, 24h de exposição)



Corante encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma de pastilha, 24 horas de exposição)



Corante adicionado *in situ* ao PE (catálise homogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma pastilha, 24 horas de exposição)



Corante encapsulado em sílica e revestido com PE (catálise heterogênea) exposto a vapores ácidos (HCl) e alcalinos (NH₄OH) (amostra na forma pastilha, 24h de exposição)

