

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SENSORES À BASE DE PÚRPURA DE BROMOCRESOL  
ENCAPSULADOS EM MATRIZES SÓLIDAS:  
APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE VAPORES ALCALINOS**

**Matheus Costa Cichero**

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Matheus Costa Cichero

**Sensores à base de púrpura de bromocresol encapsulados em matrizes  
sólidas: aplicação na detecção de vapores alcalinos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos  
Orientador

Porto Alegre, agosto de 2018

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (agosto/2016) e (agosto/2018), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor João Henrique Z. dos Santos. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

---

Profa. Dra. Marcia Pires Fortes  
Ferreira

---

Profa. Dra. Leandra Franciscato  
Campo

---

Prof. Dr. Marcos José Leite  
Santos

---

Prof. Dr. João Henrique Z. dos  
Santos

---

Matheus Costa Cichero

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, pela compreensão, apoio, orientação, incentivos e dedicação que teve para comigo ao longo desta jornada. Pelas oportunidades de ensinamento, das críticas e o exemplo de professor as quais me ajudaram a crescer no âmbito profissional e pessoal.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realização deste trabalho, bem como à CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro, sem a qual inviabilizaria a realização deste projeto. E ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelos experimentos nas linhas de SAXS e IMX.

Aos professores da banca examinadora pelas valiosas contribuições para este trabalho. Aos colegas e amigos do Laboratório de Pesquisa em Catálise e Polímeros, cordialmente conhecido como K-106, pela amizade, e convivência durante esta trajetória. São muitas pessoas a que devo agradecer, pois sem a troca de experiência e auxílio este trabalho não teria sido concluído; mas, não posso evitar de agradecer aos mais presentes: Cristiane dos Santos, Alan Silva, César Heck, Giovani Pavoski, Luis Fernando Brum, Jussânia Gnoatto, Sílvia Rosane, Viviane Dalmoro, Larissa Capeletti e Cícero Escobar. Além de todos os colegas do Pavilhão Luiz Pilla de Físico-Química, que sempre compartilharam além de reagentes e equipamentos, conversas e risadas.

Aos meus amigos pessoais, aos quais devo minha sanidade, principalmente ao final deste projeto. São tantos que não conseguiria mencionar sem esquecer de alguém. Contudo, devo citar os mais presentes: Felipe Peretti, Paulo Salatino, Ígor Póvoa, Deiverson Merlo, Rodrigo Ávila, Lucas Peixoto, Alexandre Flora, Natália Bitello, Fernanda Almerón, Claudine Medeiros, Gabriela Fiori, Fernando Martini, Camila Prates, Ricardo, Evandro, Lisa, George, Larissa e a lista segue...

À minha companheira Juliana Rodrigues, a qual dividiu meus momentos de insegurança e aflição, mas também os de alegria. Por todo amor dedicado, pela amizade e por compartilhar junto esses momentos sempre com incentivo e carinho.

Aos meus familiares, Sonja Cichero, Jussara Teresinha, Aline Costa, Vitor e Sofia Poltronieri, Rosane Rocha e Ivone Biehl por todo o suporte, carinho e preocupação ao longo de todos esses anos.

E principalmente aos meus pais, Tania Maria e Luiz Antônio, pelo constante amor, carinho, suporte, dedicação e confiança ao longo de todos esses anos. Especialmente grato por me incentivarem, de todas as formas possíveis para chegar até o presente momento. Devo a vocês toda minha formação, sem o apoio de vocês este trabalho jamais seria possível.

## RESUMO

A presente dissertação estudou as potencialidades e limitações na elaboração de sensores híbridos através do encapsulamento do indicador de pH púrpura de bromocresol em matrizes à base de sílica, de polímero de acrilato e de suas combinações. Os sensores sólidos resultantes foram avaliados frente a vapores de gases alcalinos.

Ao total foram realizadas seis rotas distintas, alternando o meio catalítico e combinando sucessivamente as diferentes matrizes de encapsulamento, totalizando 11 sensores sintetizados. As características e propriedades estruturais, morfológicas e texturais dos diferentes sensores foram correlacionados com sua performance diante de vapores alcalinos. Do conjunto de sensores que apresentaram melhor performance foram realizados testes de compatibilidade com poliolefinas e imagens de microtomografia de Raios X.

Os sensores híbridos foram caracterizados por um conjunto de técnicas complementares compreendendo espectroscopia molecular de refletância difusa no ultravioleta-visível, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microscopia confocal de varredura a *laser*, espalhamento dinâmico de luz e espalhamento de Raios X a baixo ângulo. Complementarmente, foram avaliados o tempo de resposta ao vapor de amônia, quantificação da mudança cor e a reversibilidade dos sensores. Os resultados obtidos foram correlacionados estatisticamente e foi possível separar- em três grupos.

A partir dos dados adquiridos foi possível determinar que o comportamento dos sensores é influenciado pelo tipo de síntese adotada. Os dados revelam que os sensores à base de sílica apresentaram resultados melhores que aqueles com matriz polimérica: tempo de resposta de 4:50 minutos (*versus* 11:50 para matriz polimérica) e menor taxa de reversibilidade, embora as alterações de tonalidade de cor sejam semelhantes ( $\Delta E^*_{ab}$ , de 27,8 e 21,0, respectivamente, para matrizes de sílica e de polímero. A compatibilidade com poliolefina (polipropileno) mostrou dois comportamentos distintos: os sensores à base de sílica apresentaram grandes aglomerados centralizados e poucos dispersos, já os poliméricos apresentaram uma dispersão homogênea ao longo de toda matriz. Os silicatos apresentaram melhores resposta aos gases da deterioração de peixe, enquanto para amônia os poliméricos obtiveram uma performance melhor.

## ABSTRACT

The present master dissertation investigated the potentialities and limitations in the preparation design of hybrid sensors through the encapsulation of the pH indicator bromocresol purple within silica - based matrices, acrylate polymer and their combinations. The resulting solid sensors were evaluated against alkaline gases and vapors.

In total, six different routes were carried, alternating the catalyst and successively combining the different encapsulating matrices, totalizing 11 synthesized sensors. The characteristics and structural, morphological and texture properties of the different sensors were correlated with their performance in the presence of alkaline vapors. Out of the set of sensors that presented the best performance, such systems were evaluated by compatibility tests with polyolefin and X-ray tomography.

The hybrid sensors were characterized by a set of complementary techniques, namely ultraviolet-visible diffuse reflectance molecular spectroscopy, Fourier Transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, laser scanning confocal microscopy, light dynamic scattering and small angle x-ray scattering. In addition, the response time to ammonia vapor, quantification of the color change and the reversibility of the sensors were evaluated. The results were statically correlated that allowed separating them into a set of three groups.

From the acquired data it was possible to determine that the performance of the sensors is influenced by the type of adopted synthesis. Data show that silica-based sensors presented better results than those with polymer matrix: response time of 4:50 minutes (versus 11:50 for polymer matrix) and lower rate of reversibility, although changes in color tone are similar ( $\Delta E^*_{ab}$ , 27.771 and 21.011, respectively for silica and polymer matrices.) The compatibility with polyolefin (polypropylene) showed two distinct performances, the silicate-based sensors presented large centralized agglomerates with few dispersed particles, while the polymers have showed a homogeneous dispersion along the whole matrix. The silicates exhibited better response to the gases of the fish under deterioration, while for ammonia the polymers achieved better performance.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Conceito de sensores.....	4
2.2. Conceito de embalagens <i>smart</i> .....	6
2.3. Processo sol-gel .....	10
2.4. Polimerização por precipitação.....	16
2.5. Materiais híbridos .....	21
2.6. Sensores colorimétricos .....	25
3. OBJETIVOS.....	31
3.1. Objetivos Gerais .....	31
3.2. Objetivos Específicos .....	31
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1. Reagentes e solventes .....	32
4.2. Preparação dos sensores.....	33
4.2.1. Preparação dos sensores via processo sol-gel.....	34
4.2.2. Preparação dos sensores através da polimerização por precipitação.....	36
4.3. Caracterização dos sensores.....	37
4.3.1. Caracterização Estrutural.....	38
4.3.2. Caracterização Morfológica .....	38
4.3.3. Caracterização Textural.....	39
4.4. Quantificação de cor e reversibilidade.....	40
4.4.1. Avaliação dos Sensores .....	41
4.4.2. Dispersão em poliolefenina (polipropileno) e teste de mudança de cor.....	42

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.1. Resposta dos sensores ao vapor de amônia.....	44
5.2. Teste de reversibilidade .....	48
5.3. Tempo de Resposta .....	50
5.4. Caracterização Estrutural .....	53
5.4.1. Resultados da análise Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-vis .....	53
5.4.2. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	56
5.5. Caracterização Morfológica.....	56
5.5.1. Microscopia de Varredura Eletrônica (SEM).....	56
5.5.2. Microscopia confocal de varredura à <i>laser</i> .....	60
5.5.3. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).....	64
5.6. Caracterização Textural .....	66
5.6.1. Espalhamento de Raio X a Baixo Ângulo (SAXS) .....	66
5.7. Adição dos sensores à polipropileno .....	72
5.8. Análise estatística .....	79
6. CONCLUSÃO .....	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	86

## Índice de Figuras

- Figura 1:** Número de publicações entre os anos 1983 – 2017 para *Intelligent Packaging or Active Packaging or Smart Packaging*. [Fonte: Scoups. Busca realizada em agosto de 2018].  
..... 2
- Figura 2:** Principais métodos de imobilização de unidades receptoras. (A) Adsorção física sobre um suporte sólido; (B) ligação covalente na superfície de um suporte; (C) Reticulação livre de suporte; (D) aprisionamento em uma rede polimérica; (E) encapsulamento. Os círculos grandes representam biomacromoléculas, os círculos menores representam moléculas pequenas ou íons em difusão livre. Adaptado de [11]. ..... 5
- Figura 3:** À esquerda, Três potes menores contém aproximadamente 60 gramas de peixe cada, além de acondicionar os sensores, PP Branco, PP 1A, PP 2, PP 5B e PP 6A e 2. Os potes menores acondicionam dois sensores cada, com exceção de um que acomoda três sensores. Pote maior acomoda todos os cinco sensores e contém hidróxido de amônia. À direita, detalhe do headspace de 3 centímetros entre os sensores PP Branco, PP 1A, PP 2, PP 5B, PP 6A e a proteína animal..... 43
- Figura 4:** Monitoramento da diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ) ao longo de uma semana expressa em horas. As colorações das linhas indicam o tipo de rota empregada em cada sensor: verde refere-se à sol-gel rota ácida, vermelho à sol-gel rota básica e azul à polimerização..... 48
- Figura 5:** Diagrama de caixas, onde o quadrado inserido dentro dos retângulos representam a mediana, os retângulos são quartis superiores e inferiores que representam a variação de cada amostra, e os x refletem os limites superiores e inferiores. Não foi constatado a presença de nenhum *outlier*..... 51

<b>Figura 6:</b> Espectros de DRS das amostras SGA e SGB-P com os comprimentos de onda máximos para suas formas ácida e básica. ....	54
<b>Figura 7:</b> Imagens de SEM dos sensores SGA (1A) à esquerda e do sensor SGB (1B) na imagem à direita. Abaixo, no centro, o sensor (P) sintetizado pela rota 2. ....	57
<b>Figura 8:</b> Imagens de SEM dos sensores P-SGA (3A) à esquerda superior, P-SGB (3B) à direita superior e SGA-P (4A) e SGB-P (4B) nas imagens inferiores a esquerda e a direita, respectivamente. ....	58
<b>Figura 9:</b> Imagens de SEM dos sensores P-SGA-P (5A) à esquerda superior, P-SGB-P (5B) à direita superior e SGA-P-SGA (6A) e SGB-P-SGB (6B) nas imagens inferiores à esquerda e à direita, respectivamente.....	59
<b>Figura 10:</b> Imagens obtidas através da microscopia confocal de varredura à <i>laser</i> para amostra SGB-P. A técnica de confocal permite o seccionamento ao longo de um eixo, neste caso o eixo z foi dividido em 12 secções ao longo da amostra. ....	61
<b>Figura 11:</b> Imagens obtidas pela microscopia confocal das amostras P-SGA (3A) à esquerda, no centro a amostra SGB-P (4B) e à direita amostra SGA-P-SGA (6A) – registradas com diferentes comprimentos de onda, 488 nm na coluna superior, na coluna central o comprimento de onda de 588 nm e ambos comprimentos na coluna inferior.....	62
<b>Figura 12:</b> Comparação entre a fluorescência do indicador púrpura de bromocresol (BCP) livre, à esquerda e o sensor P (2), à direita, no comprimento de 488 nm.....	63
<b>Figura 13:</b> Gráficos de DLS para os sensores P, P-SGA, P-SGB e P-SGB-P da intensidade do espalhamento em função dos tamanhos das partículas.....	65

**Figura 14:** Exemplo da curva de SAXS obtida para amostra P-SGA, as regiões da curva marcada como  $R_{g1}$  e  $R_{g2}$ , os valores obtidos pela região de Guinier e os valores de  $P^2$  e  $P^3$  são dos valores de inclinação de Porod. .... 67

**Figura 15:** Curvas de SAXS dos sensores, onde os símbolos (quadrados e círculos) representam as intensidades originais de cada amostra, já as linhas sólidas representam a intensidade obtida através do modelo unificado: azul para os sensores que têm rota sol-gel ácida e vermelha para rota sol-gel básica. .... 69

**Figura 16:** Imagens geradas dos sensores através de IMX. A coluna da esquerda corresponde aos blocos completos de cada sensor, na coluna central as partículas que contém dentro de cada amostra, em azul as partículas menores e em vermelho partículas com maior dimensão; à direita contém as conexões destas partículas, em vermelho estão representadas as partículas com bastante interação, em azul com pouca interação. .... 76

**Figura 17:** Dendrograma resultante da análise de agrupamento entre os casos. .... 80

**Figura 18:** Gráfico gerado a partir do escalonamento bidimensional dos parâmetros atribuído aos onze sensores. Destacado em três grupos devido a semelhanças e diferenças. .... 82

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Exemplos de materiais e matriz utilizados recentemente em embalagens smart. .	7
<b>Tabela 2:</b> Abordagens na preparação de dispositivos sensórias com possível aplicação em embalagens inteligentes.....	9
<b>Tabela 3:</b> Exemplos recentes de pesquisas envolvendo o desenvolvimento de sensores: suas características e área de aplicação. ....	25
<b>Tabela 4:</b> Exemplos de sensores utilizados em diferentes aplicações baseados na imobilização de indicadores de pH em matrizes de sílica e polímero.....	28
<b>Tabela 5:</b> Estrutura e características do indicador selecionado púrpura de bromocresol [65,66]. ....	29
<b>Tabela 6:</b> Panorama geral da rotas empregadas na síntese dos sensores colorimétricos.....	33
<b>Tabela 7:</b> Coordenadas de cor e diferença de cor dos sensores antes e depois da exposição ao vapor de amônia, no espaço de cor CIELAB no iluminante D65. À esquerda, sigla referente a cada sensor, os valores de cor, onde L significa a luminosidade, a* e b* correspondem, respectivamente, à proximidade entre o vermelho-verde e amarelo-azul. E por fim, a diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ), calculada através da Eq.3.....	45
<b>Tabela 8:</b> Tabela com os valores de diferença de cor, obtidos pela Equação 2 de controle e após o período de 24 horas; e o coeficiente angular extraído da reta formada entre os dois valores mencionados.....	49
<b>Tabela 9:</b> Valores das respostas dos sensores em frente ao vapor NH <sub>3</sub> . ....	52

<b>Tabela 10:</b> Comprimento de onda máximo do indicador púrpura de bromocresol incorporado nos onze sensores nas formas ácidas e básicas. Os valores da variação dos comprimentos de onda máximos foram gerados levando os valores obtidos por DRS Uv-vis: 390 nm para forma ácida e 592 nm para o estado básico do indicador livre. ....	55
<b>Tabela 11:</b> Valores do diâmetro médio, em nanômetros, de cada sensor medidas através da técnicas de espalhamento dinâmico de luz utilizando etanol como solvente. ....	64
<b>Tabela 12:</b> Resultados dos raios de giro ( $R_{g1}$ e $R_{g2}$ ), raios de partícula ( $R_{p1}$ e $R_{p2}$ ) e os expoentes da lei de potência para o segundo e terceiro níveis. ....	70
<b>Tabela 13:</b> Conjunto de amostras avaliado sob a exposição ao vapor de $NH_3$ , juntamente com as coordenadas de cor referentes ao espaço de cor CIELAB, bem como a diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de cada sensor. ....	72
<b>Tabela 14:</b> Conjunto de amostras avaliadas sob a exposição, majoritariamente, ao gás $N(CH_3)_3$ , juntamente com as coordenadas de cor referentes ao espaço de cor CIELAB, bem como a diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de cada sensor. ....	74
<b>Tabela 15:</b> Resumo dos valores da diferença na tonalidade entre os sensores em matriz de polipropileno no teste com $N(CH_3)_3$ e amônia. ....	78

## Índice de Esquemas

- Esquema 1:** Reações de hidrólise e condensação que ocorrem nos precursores alcóxidos de sílicas durante o processo sol-gel. Adaptado de [19]. ..... 11
- Esquema 2:** Reações de hidrólise (acima) e condensação (abaixo) de um alcóxido de silício sob catálise ácida. Adaptado de [18]. ..... 12
- Esquema 3:** Reações de hidrólise (acima) e condensação (abaixo) de um alcóxido de silício sob catálise básica. Adaptado de [18]. ..... 12
- Esquema 4:** Possibilidades reacionais de um intermediário trisiloxano linear hipotético durante o processo sol-gel de  $\text{Si}(\text{OR})_4$ : (a) hidrólise adicional nas posições terminais; (b) hidrólise adicional ao átomo central de silício, (c) condensação intramolecular gerando um trisiloxano cíclico, (d) condensação intramolecular de espécies monoméricas ou oligomérica de silício nas posições terminais; e (e) condensação intermolecular de uma espécie monomérica ou oligomérica de silício no átomo central. Adaptado de [28]. ..... 13
- Esquema 5:** Densidade eletrônica conforme o grupo ligado ao átomo de Si (silício). Adaptado de [19]. ..... 14
- Esquema 6:** Diagrama exemplificando o efeito do pH no crescimento e estrutura final dos géis. Adaptado de [18]. ..... 15
- Esquema 7:** Ilustração das etapas envolvidas na polimerização de polímeros por impressão molecular, adaptado de [35]. ..... 17
- Esquema 8:** Ilustração das ligações de hidrogênio realizadas pelo monômero ácido metacrílico (MAA) no processo de impressão molecular de 9 acetato de etila adenina (EA9A)

e etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente reticulante e Azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador radicalar. Adaptado de [36]..... 18

**Esquema 9:** Representação de híbridos de classe I nas figuras acima; a) mistura dos componentes; b) redes de interpenetração. Híbridos de classe II abaixo; c) blocos de matriz orgânicas e inorgânicas conectadas covalentemente; d) polímeros conectados covalentemente, adaptado de [38]. ..... 22

**Esquema 10:** Três abordagens principais para obtenção de partículas híbridas. Rota 1, à esquerda, junção de componentes orgânicos e inorgânicos pré-formados; rota 2, no centro, formação in situ de polímeros ou domínios orgânicos na presença de coloides orgânicos (ou inorgânicos); Rota 3, à direita, reação simultânea de precursores orgânicos e inorgânicos moleculares, adaptado de [40]. ..... 23

**Esquema 11:** Fluxograma descrevendo as rotas de preparação dos sensores colorimétricos pelo processo sol-gel. .... 35

**Esquema 12:** Fluxograma descrevendo as rotas de preparação dos sensores colorimétricos pelo processo de polimerização. .... 36

**Esquema 13:** Escala de percepção de um observador conforme os valores e  $\Delta E^*_{ab}$ , adaptado de (61). ..... 47

## Lista de Abreviaturas

**1-1'AZOBIS** - ciclohexanocarbonitrila

**BCP** – púrpura de bromocresol

**DLS** – espalhamento dinâmico de luz

**DRS UV-vis** – espectroscopia molecular no ultravioleta-visível por refletância difusa

**FTIR** - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

**IMX** – tomografia por imagens de Raios X

**SGA** – sol-gel rota ácida

**SGB** – sol-gel rota básica

**MMA** – ácido metacrílico

**P** – polimerização por precipitação

**PCZ** – ponto de carga zero

**SAXS** – espalhamento de Raios X a baixo ângulo

**SEM** – microscopia de varredura eletrônica

**TEOS** – tetraetoxisilano

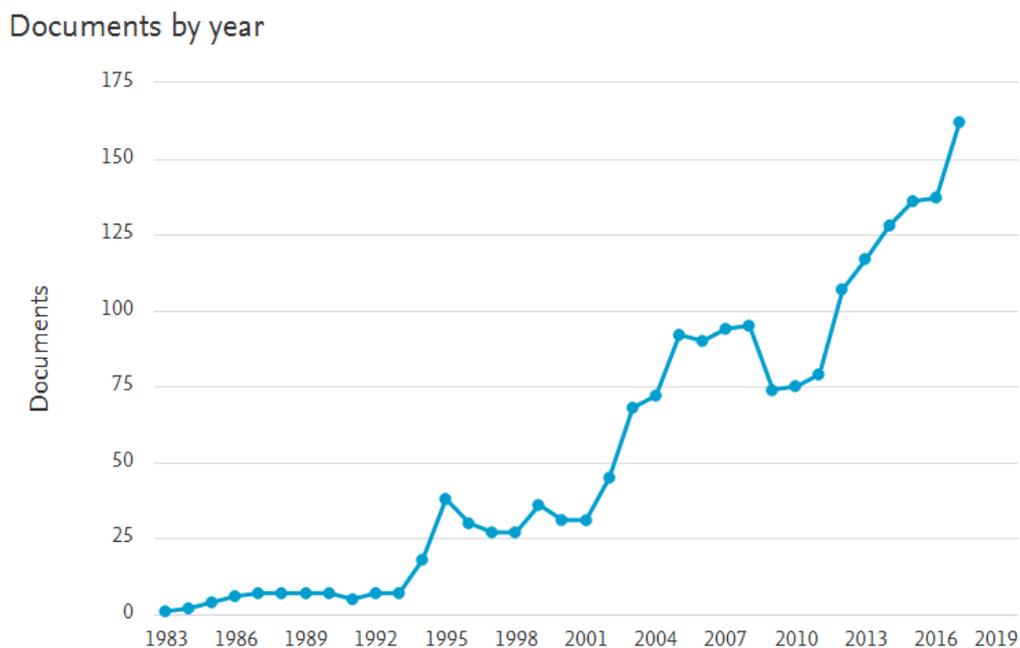
**TMPTMA** – trimetilolpropano trimetacrilato

## 1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de embalagens de alimentos é um processo essencial, uma vez que lida diretamente com a qualidade e segurança do alimento, tendo como objetivo principal conter os alimentos e assegurar a satisfação tanto da indústria quanto dos consumidores. Um sistema convencional de embalagens cumpre quatro finalidades básicas: conter, proteger, comunicar sobre o alimento, ser conveniente para o consumidor. Contudo, as tendências de procura por alimentos mais seguros e com maior tempo de prateleira promoveram mudança nos sistemas de embalagens, notoriamente, as funções de proteção e de comunicação se transformaram em embalagens ativas e inteligentes, respectivamente, embalagens conhecidas como *smart* [1].

Segundo o diretor de comunicações da associação das indústrias de embalagens ativas e inteligentes dos Estados Unidos (AIPIA, do inglês *Active & Intelligent Packaging Industry Association*) Andrew Manly, estima-se que a indústria das embalagens ativas e inteligentes cheguem a 15 bilhões de dólares em 2020 somente no segmento farmacêutico e que o crescimento anual do setor seja entre 5-8%. Outros relatórios estimam que o mercado global de embalagens de consumo está avaliado em 400 bilhões de dólares, e que até 2020, o segmento de embalagens *smart* seja estimado em cerca de 40 bilhões de dólares [2].

O número crescente de publicações relativas à pesquisa e desenvolvimento acerca de embalagens *smart* pode ser visto na Figura 1. Esse crescimento vem sendo impulsionado pelo mercado na procura de novos dispositivos que aumentem a qualidade e o tempo de vida dos alimentos. Entre algumas dificuldades do setor, cabe citar: 1) o custo, pois algumas embalagens têm elevados valores, e 2) a falta de legislação (em muitos países não há legislação para este tipo de embalagens). No Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária publicou as Resoluções da Diretoria Colegiada (RDC) nº 51 e 52, em 2011 e 2009 que estabelecem os critérios de controle de migrantes para o produto e o novo processo de análises para o teor de corantes em alimento, incluindo limites de migração de substâncias das embalagens para os alimentos, respectivamente [3,4].



**Figura 1:** Número de publicações entre os anos 1983 – 2017 para *Intelligent Packaging or Active Packaging or Smart Packaging*. [Fonte: Scoups. Busca realizada em agosto de 2018].

A Figura 1 ilustra o crescente interesse em embalagens ativas e inteligentes desde os anos 1983. Com impulso nos anos 2000, e em ascensão até hoje; muito devido as estratégias de incorporar junto às matrizes das embalagens substâncias capazes de interagir, seja com o produto ou com a atmosfera que o contém, vêm sendo pesquisados. Estas substâncias, podem ser denominadas de dispositivos sensoriais – tais como indicadores – e são incorporadas nestes tipos de embalagens, geralmente, revestidos ou aderidos em alguma matriz para resistir às condições de processamentos as quais são submetidos, além de garantir que não haja contato direto com os alimentos, acatando as normas estabelecidas no Brasil, assim como as estabelecidas pela União Europeia em 2009. Dentre estas matrizes, as mais empregadas são as matrizes poliméricas, mas, a utilização de moléculas naturais, como proteínas e polímeros de origem vegetal, e sintéticos, assim como a utilização de sílicas produzidas via sol-gel são bastante comuns [5–8].

O escopo da presente dissertação reside na preparação de sensores químicos sólidos a base de sílica que apresentem compatibilidade com poliolefinas para a possível aplicação

às embalagens *smart*, com a propriedade de monitoramento de gases sem interagir diretamente com o produto, criando assim embalagens inteligentes.

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos, a saber: revisão bibliográfica, objetivos, experimental, resultados e discussão e conclusão. No segundo capítulo, a revisão bibliográfica aborda os conceitos de sensores químicos, embalagens *smart*, processo sol-gel, impressão molecular, materiais híbridos e sensores colorimétricos. No capítulo 3 são expostos os objetivos deste trabalho. No capítulo 4 encontra-se a parte experimental onde constam os materiais e reagentes utilizados ao longo deste trabalho, assim como a metodologia aplicada nas sínteses dos sensores e das técnicas de caracterização empregadas. O capítulo 5, resultados e discussões, são discutidos a performance e as propriedades estruturais, morfológicas e texturais dos sensores, além de uma análise estatística dos dados obtidos. E por último, no capítulo 6 encontram-se as conclusões retiradas do estudo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica abordará os seguintes tópicos: conceitos de sensores, conceito de embalagens *smart*, processo sol-gel, impressão molecular, materiais híbridos e sensores colorimétricos.

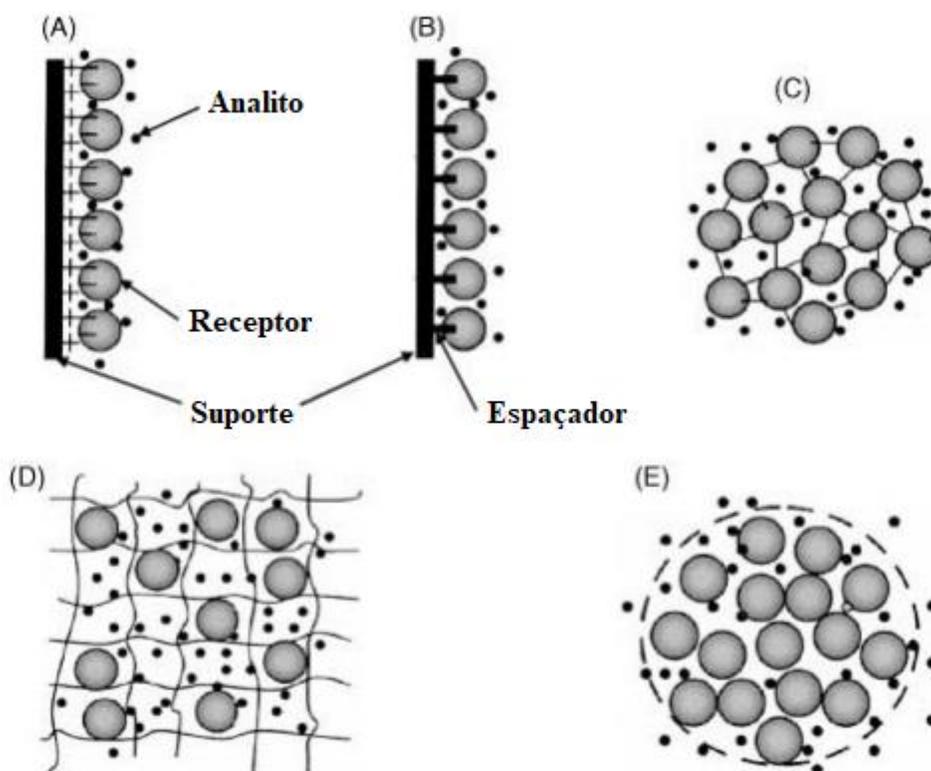
### 2.1. Conceito de sensores

Sensores podem ser definidos como qualquer dispositivo capaz de detectar, localizar ou quantificar energia ou matéria fornecendo um sinal da detecção ou medida de uma propriedade química ou física ao qual esse dispositivo responde [6]. Sensores químicos, segundo a IUPAC, são dispositivos que transformam informações químicas em um sinal. Essa informação química pode ser promovida por uma reação química do analito ou ainda uma propriedade física do sistema em estudo. Essa definição engloba, ainda, duas categorias: sensores físicos e químicos. Sensores físicos são dispositivos capazes de medir quantidades físicas, tais como temperatura, pressão e força – por exemplo, enquanto sensores químicos transformam as informações químicas em um sinal analítico, como já referido [9].

Sensores químicos realizam duas funções: a de reconhecimento e de transdução. Em uma primeira etapa, o analito interage de modo seletivo, ou não, com o elemento sensorial – o qual tem afinidade com o analito. O material sensível pode conter diversos grupos distintos, ditos receptores. Ou ainda, esse material pode não conter nenhuma unidade em especial (ou receptores), contudo é capaz de interagir com o analito. Dessa interação, surgem variações físicas ou químicas as quais são suscetíveis a flutuações de acordo com a concentração do analito; o sensor, então, converte essa variação em uma quantidade física mensurável. Este processo de sinal é denominado de transdução ou sinalização. Um material que tem a capacidade de traduzir informações de um sistema – como o químico, por exemplo – para outro (como o físico) é conhecido como transdutor [9,10].

Os sensores químicos, segundo IUPAC [9], são distinguidos conforme o funcionamento do transdutor, os quais podem variar em transdutores ópticos, eletroquímicos, elétricos, sensíveis à massa, magnéticos, termoquímico e sensíveis a radiação.

Conforme já mencionado, o deliamento de um sensor consiste na integração das unidades de recepção e de transdução. Geralmente, imobiliza-se a unidade receptora na superfície de transdução. O sensor ideal deve ser simples e de fácil obtenção, suscetível à produção em massa, mantendo suas características sob longo tempo de uso e de armazenamento. Várias técnicas de montagem de sensores foram desenvolvidas, como ilustrado na Figura 2, tais como ligação covalente entre o receptor e um suporte, de maneira covalente ou interações de afinidades eletrônicas, aprisionamento dentro de uma rede polimérica, encapsulamento em matrizes de sílica ou ainda biocomponentes encapsuladas em micelas [11].



**Figura 2:** Principais métodos de imobilização de unidades receptoras. (A) Adsorção física sobre um suporte sólido; (B) ligação covalente na superfície de um suporte; (C) Reticulação livre de suporte; (D) aprisionamento em uma rede polimérica; (E) encapsulamento. Os círculos grandes representam biomacromoléculas, os círculos menores representam moléculas pequenas ou íons em difusão livre. Adaptado de [11].

Sensores químicos possuem um amplo campo de aplicação, como no setor industrial, aplicados no controle de processo com medidas de pH e de concentração de gases como CO<sub>2</sub>,

O<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, por exemplo. Encontram-se também em investigações clínicas tais como monitoramento de urina e de sangue, e aplicações no meio ambiente, avaliando a quantidade de poluentes no ar, derivados de resíduos industriais e automotivos, assim como na tecnologia de alimentos. Sensores químicos são também utilizados no monitoramento de nutrientes do solo, na quantificação de etanol em processos fermentativos e na qualidade de alimentos incorporados não apenas em plantas industriais, mas em embalagens, permitindo monitorar a vida útil de prateleira [6,10].

## 2.2. Conceito de embalagens *smart*

A diferença fundamental entre as embalagens tradicionais e as embalagens *smart* está no tipo de interação que ocorre entre a embalagem e o produto. Enquanto nas tradicionais o conceito é ser o mais inerte possível, mantendo o produto de maneira intacta, as embalagens *smarts* tiram vantagem dessa interação, sem comprometer a qualidade do produto, trazendo informações sobre a condição do alimento e até mesmo prolongando sua vida útil [6].

Dentro desta proposta de embalagens *smart*, existem duas categorias: as embalagens ativas e as inteligentes. As embalagens ativas, podem ser definidas como sistemas que desempenham outras funções, para além de barreira entre o produto e o ambiente externo, de maneira que favoreça e estenda a vida útil do produto, mantendo sua qualidade, segurança e integridade. Definido pela Comissão Europeia em 2009, as embalagens ativas “deliberadamente incorporam componentes que liberam ou absorvem substâncias para dentro ou para as embalagens alimentícias ou para o ambiente envolto ao alimento”. Portanto, embalagens ativas dividem-se em duas categorias: absorventes e emissoras [7]. Diferentemente das embalagens ativas, as inteligentes têm outra abordagem. Ao invés dos sistemas diminuírem a concentração de gases (como oxigênio, gás carbônico e etileno) e umidade, por exemplo, as embalagens inteligentes facilitam a decisão de escolha, repassando as informações de conservação do alimento para os consumidores [6,7].

Os sistemas de embalagens inteligentes são aqueles que possuem funções aprimoradas nos quesitos de comunicação e de promoção do produto – como respostas dinâmicas ao consumidor sobre o estado de qualidade da mercadoria interna. Esses sistemas

podem ser dispositivos sensoriais, que interagem internamente (com o alimento ou pelos metabólitos em um *headspace*) ou externamente (com o ambiente externo indicando umidade ou temperatura, por exemplo) [5]. Na Tabela 1, estão ilustrados alguns exemplos recentes de aplicação e tendências de dispositivos para embalagens *smarts*.

**Tabela 1:** Exemplos de materiais e matriz utilizados recentemente em embalagens *smart*.

<b>Agente Sensorial</b>	<b>Matriz</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Reagente de Schiff	Polimérica	Monitoramento da deterioração de alimentos	[11]
Metabólitos naturais	Polimérica	Antifúngico	[12]
Caseína e Pectina	Polimérica	Detecção de CO <sub>2</sub> (pH)	[13]
PtOEP* e DABCO*	Polimérica	Determinação de O <sub>2</sub>	[14]
Antocianinas	Biofilme	Indicador de pH	[15]
Azul de bromotimol e vermelho de metila	Bio-filme	Indicador de pH	[16]
Antocianinas	Bio-filme	Indicador de pH	[17]
Antocianinas	Bio-filme	Monitoramento da deterioração de alimentos	[18]
Antocianinas	Compósito	Indicador de pH	[19]
Indicadores de pH	Bio-filme	Indicador de pH	[20]

\*PtOEP: octaetilporfirina de platina; \*DABCO: 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano.

A integração dessas tecnologias inteligentes às embalagens precisa garantir as propriedades e a performance da embalagem quando aplicadas. Para tanto, é necessário levar em consideração alguns questionamentos, como: materiais a serem utilizados, condições de

processamento e as propriedades finais – por exemplo. O plástico é a matriz mais utilizada, embora a aplicação de metal e vidro seja corriqueira, plásticos mais presentes são o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), policloreto de vinila (PVC), politereftalato de etileno (PET) e poliestireno (PS). O tipo de polímero a ser adotado na embalagem varia de acordo com o alimento que será acondicionado e das condições de armazenamento desta embalagem [8].

Diversos processos são realizados nos plásticos sintéticos antes de alcançarem sua utilização final. Os processos mais utilizados são a extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, moldagem térmica e por compressão. Durante os processos, são adicionados aditivos que, além de conferir maior estabilidade, auxiliam no processamento dos plásticos. Além dos aditivos podem ser adicionados sensores e indicadores, que no caso das embalagens inteligentes, comunicam ou indicam mudanças na qualidade do alimento no produto final. Assim como para os aditivos, os indicadores podem ser degradados durante o processamento dos polímeros que exige temperaturas elevadas, uma vez que a maioria dos polímeros têm altos pontos de fusão. Outro fator a ser considerado é compatibilidade entre a matriz polimérica e os aditivos (indicadores e sensores) que depende da polaridade destes componentes. Os aditivos, via de regra, são polares, o que torna incompatível com polímeros apolares (poliolefinas), por exemplo. Essa incompatibilidade pode causar irregularidades no produto final, tais como má dispersão dos aditivos na matriz polimérica, formação de gel e perda de propriedades ópticas [8].

A literatura divide os dispositivos sensoriais aplicados em embalagens inteligentes em três categorias [21], elas são:

- (i) Indicadores de integridade e de frescor dos alimentos: estes dispositivos são sensíveis as possíveis mudanças dos alimentos no interior da embalagem. Como por exemplo, a mudança da composição de gases devido a processos de interação do alimento com o ambiente e processos de degradação. Além da composição de gases estas alterações são seguidas, normalmente, com mudanças de pH; estes dispositivos são sensíveis a tais mudanças detectando-as através de mudança de coloração ou reações enzimáticas.

- (ii) Indicadores de tempo e temperatura: dispositivos considerados simples, de baixo custo e alta eficiência, os indicadores de tempo e temperatura são amplamente utilizados no monitoramento de produtos os quais necessitam de condições de transporte e acondicionamento, como em alimentos congelados – por exemplo.
- (iii) Sistemas de identificação por frequência de rádio: estes sistemas são adaptados em caixas, contêiner ou pallets, os quais podem ser identificados e monitorados. Diferentemente dos sistemas descritos anteriormente, estes sistemas não são utilizados para o monitoramento da qualidade do produto diretamente, mas empregado nos processos de automação e controle de estoque.

Seguindo o enfoque deste trabalho, os sensores químicos sólidos serão relacionados segundo a primeira classificação dos dispositivos adicionados às embalagens inteligentes, os sensores de integridade e frescor dos alimentos. A Tabela 2, mostra algumas abordagens na literatura recente na preparação destes dispositivos.

**Tabela 2:** Abordagens na preparação de dispositivos sensórias com possível aplicação em embalagens inteligentes.

<b>Molécula sensorial</b>	<b>Matriz</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Indicador verde de bromocresol	Polimérica	Monitoramento de degradação de peixes	[22]
L-DOPA	Polimérica	Sensíveis ao gás de O <sub>2</sub>	[23]
Antocianinas	Alginato de cálcio	Monitoramento de degradação de peixes	[17]
Indicadores de pH	Sílica	Monitoramento de degradação de peixes	[24]
Indicador vermelho de metila	Bio-polimérica	Monitoramento de degradação de frango	[25]
Indicador HPTS	Sílica	Sensíveis ao gás de CO <sub>2</sub>	[26]

Ao analisar os exemplos da literatura na Tabela 2, percebe-se que a utilização de indicadores de pH como dispositivos sensoriais à gases e mudanças de pH é bastante comum. E normalmente são revestidos em diferentes matizes, as duas mais comum são as poliméricas (ou ainda bio-polimérica) e as matrizes de sílica.

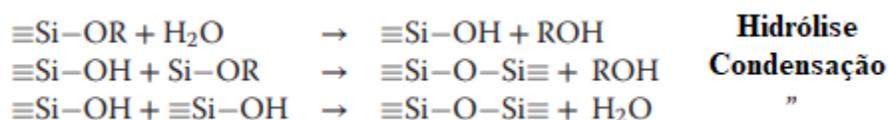
### 2.3. Processo sol-gel

O processo sol-gel consiste em duas etapas, denominadas “sol” e “gel”. Na primeira etapa, a preparação de polímeros inorgânicos partindo de uma solução, onde ocorre a transformação de precursores líquidos para o “sol”, termo empregado para definir a suspensão de partículas coloidais estáveis em fluido. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define um sistema coloidal como moléculas e partículas polimoleculares com dimensão, em pelo menos em uma direção, aproximadamente entre 1 nm e 1 µm. A estrutura de rede denominada “gel” pode ser definida como uma rede 3D não fluida através de uma fase fluida, ou seja, estruturas rígidas de partículas coloidais ou de partículas poliméricas em um meio fluido. Na maioria dos sistemas sol-gel, a gelificação está diretamente relacionada à formação de ligações covalentes das partículas na fase “sol”. Contudo, a fase “gel” pode ser reversível quando os demais tipos de ligações estão envolvidas, como as ligações de hidrogênio ou ainda as interações de van der Waals [27,28].

O processo sol-gel se propaga essencialmente pela hidrólise e condensação. Embora a utilização de alcóxidos seja mais popular, é comum, também, a utilização de espécies metálicas hidratadas, tais como hidróxidos de vanádio, cromo e ferro [29]. Os sistemas sol-gel com precursor alcóxido envolvem, geralmente, grupos do início dos metais de transição da Tabela Periódica, como Ti e Zr, ou ainda, do bloco p – tais como Al e Si, embora haja muitos alcóxidos metálicos. Dentre os diversos metais disponíveis, o alcóxido de Si é o mais estudado e utilizado [27].

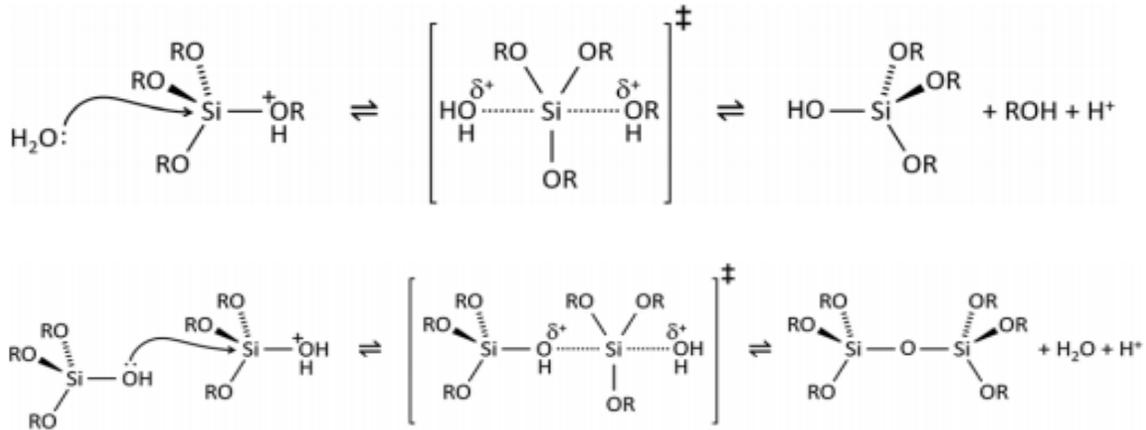
O princípio básico do processo sol-gel baseado nos alcóxidos de silício é a transformação das espécies alcóxido ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) e silanol ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) em siloxanos. Para se obter

um “gel” estável é necessário maximizar o número de ligações de siloxanos (Si-O-Si) e minimizar as ligações do tipo alcóxido e silanol. Essa reação dá-se pela solvólise do precursor alcóxido em um solvente orgânico, tal como etanol, que, conseqüentemente gera os grupos silanóis. Tais grupos começam a polimerização, através de reações de condensação, concebendo a fase “sol”, como ilustrado no Esquema 1 . O andamento das reações de condensação resulta na formação de um gel – essa mudança é denominada de transição sol-gel [28].



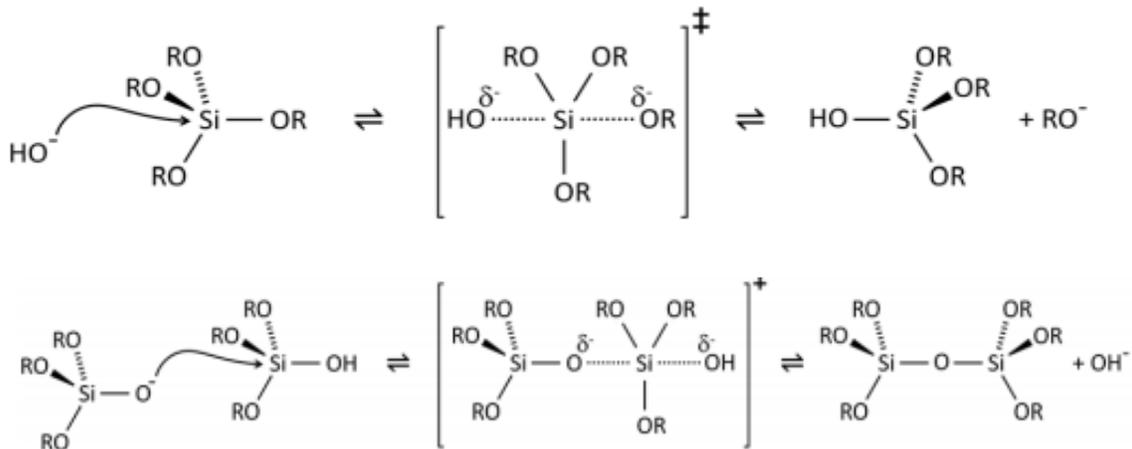
**Esquema 1:** Reações de hidrólise e condensação que ocorrem nos precursores alcóxidos de sílicas durante o processo sol-gel. Adaptado de [19].

São muitos os fatores que influenciam a cinética das reações de hidrólise e condensação. Dessa forma, o sistema sol-gel é mais complexo do que as equações relativamente simples apresentadas no Esquema 1. Trata-se de muitas as espécies presentes durante o processo, decorrentes da ocorrência simultânea entre as reações de hidrólise e condensação. Um dos fatores de maior impacto no processo sol-gel é a concentração de eletrólitos, utilizados como catalisadores, normalmente ácido ou básico, uma vez que a velocidade de reação dos alcóxidos de sílica possui baixa reatividade [28,30]. Na rota sob catálise ácida (rota hidrolítica ácida, onde o pH está abaixo do ponto de carga zero, ou seja entre 1,5 – 4,5), os átomos de oxigênio (-Si-O<sup>-</sup>) provenientes de grupos alcóxidos ou silanóis, se encontram protonados, criando assim bons grupos de saída, como a água ou etanol, facilitando a etapa de hidrólise (como ilustra o Esquema 2), tornando a reação de condensação a etapa limitante do processo [27,28].



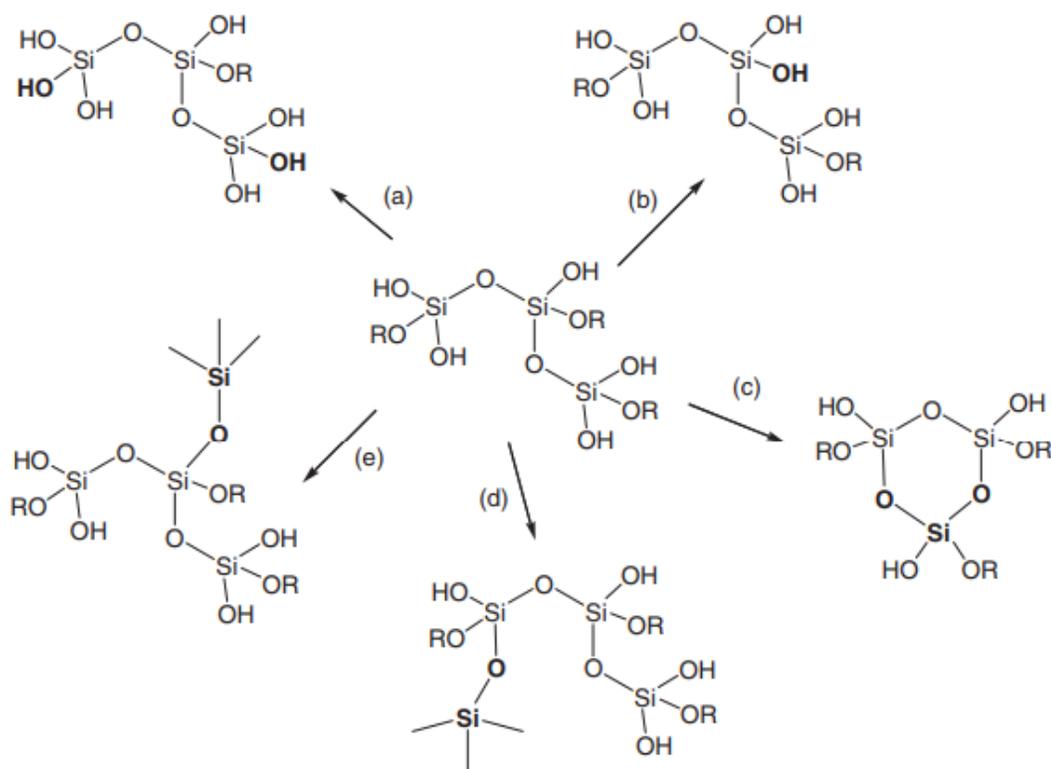
**Esquema 2:** Reações de hidrólise (acima) e condensação (abaixo) de um alcóxido de silício sob catálise ácida. Adaptado de [18].

Por outro lado, em condições alcalinas, onde o pH se encontra acima do PCZ, os oxigênios presentes nos grupos silanóis e nos grupos alcóxidos se encontram desprotonados, ou ainda, um grupo  $\text{OH}^-$  proveniente de uma hidrólise pode promover um ataque nucleofílico ao átomo de silício em um mecanismo do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , como sugere no Esquema 3. As condições de catálise alcalina têm a etapa de condensação favorecida, uma vez que as moléculas que sofreram hidrólise (etapa limitante) são consumidas rapidamente [28].



**Esquema 3:** Reações de hidrólise (acima) e condensação (abaixo) de um alcóxido de silício sob catálise básica. Adaptado de [18].

As diferenças ocasionadas pelos dois tipos distintos de catálise são cruciais no produto final gerado, pois, no decorrer do processo, onde há o aumento de unidades OH e O-Si em único átomo de silício, este tende a ficar mais eletrofílico. Desta maneira, as hidrólises sucessivas ficam gradativamente mais lentas em meio ácido e, conseqüentemente, mais rápidas em meio básico. As reações de hidrólise e condensação estão em competição durante todo o processo sol-gel, como demonstrado no Esquema 4, no qual um grupo alcóxido (um grupo trisiloxano hipotético, no exemplo) pode sofrer reação de hidrólise ou de condensação em átomos de silício distintos; podendo ainda – nas reações de condensação – interagir com unidades monoméricas, oligoméricas ou ainda sofrer condensação intramolecular formando intermediários cíclicos. Cada uma dessas possíveis reações (com espécies e unidades diferentes) possui um grau reacional distinto, tornando o sistema sol-gel ainda mais complexo.



**Esquema 4:** Possibilidades reacionais de um intermediário trisiloxano linear hipotético durante o processo sol-gel de  $\text{Si}(\text{OR})_4$ : (a) hidrólise adicional nas posições terminais; (b)

hidrólise adicional ao átomo central de silício, (c) condensação intramolecular gerando um trisiloxano cíclico, (d) condensação intramolecular de espécies monoméricas ou oligomérica de silício nas posições terminais; e (e) condensação intermolecular de uma espécie monomérica ou oligomérica de silício no átomo central. Adaptado de [28].

Devido a essa complexidade, faz-se necessário a compreensão dos parâmetros que influenciam na taxa reacional e no curso da reação para se obter as propriedades de interesse ao final do processo. Além do tipo de catalisador, outros parâmetros que também interferem nas reações de hidrólise e condensação são: o tipo de precursor; a razão entre alcóxido/água, o tipo de catalisador, o tipo de solvente, o pH, a temperatura e a concentração dos componentes [28].

O tipo de precursor empregado influencia diretamente nas taxas de reação, pois, eles podem estabilizar ou desestabilizar os estados de transição ou até mesmo os intermediários através de efeitos indutivos dos ligantes. A densidade eletrônica no átomo de silício decresce na direção ilustrada no Esquema 5.



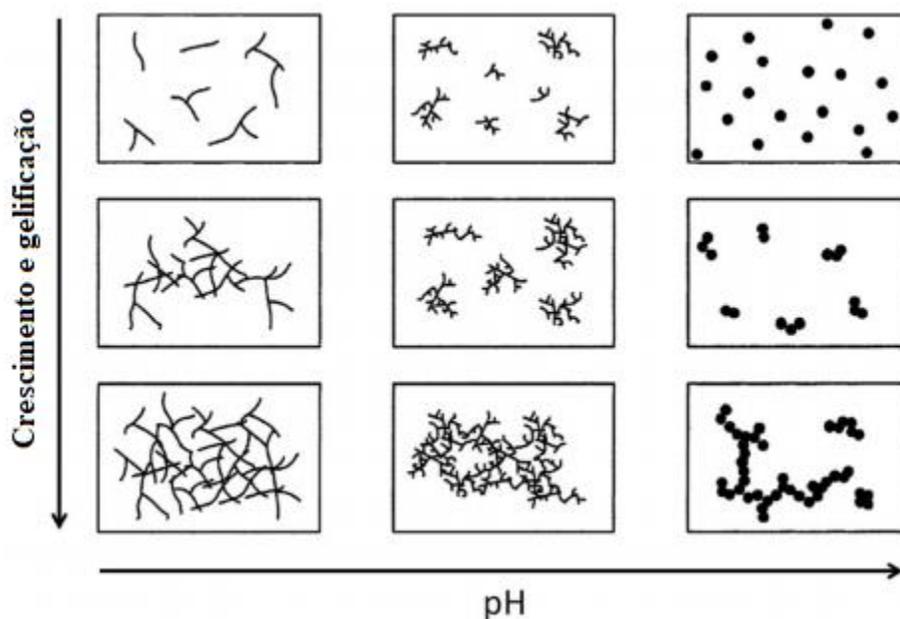
**Esquema 5:** Densidade eletrônica conforme o grupo ligado ao átomo de Si (silício). Adaptado de [19].

Além dos efeitos indutivos, os grupos ligados aos átomos de Si contribuem com efeitos estéricos. Esses influenciam diretamente na taxa de reações de hidrólise: conforme aumenta o volume dos grupos, o aumento do comprimento de cadeia e possíveis ramificações, diminuem as taxas de hidrólise [28].

A razão entre as quantidades de grupo alcóxidos e água (alcóxido/água, designada de  $R_w$ ) também é relacionada à reação de hidrólise, pois são necessárias dois equivalentes de água ( $R_w = 2$ ) para converter  $\text{Si}(\text{OR})_4$  em  $\text{SiO}_2$ . E quatro equivalentes, na ausência das

reações de condensação, para sua completa hidrólise, podendo, assim, ser regulada para limitar ou favorecer as reações de hidrólise [27,28].

O pH o qual é estabelecido pelo tipo de catálise adotada, pode modificar radicalmente a estrutura da rede de sílica. Como as taxas de hidrólise e condensação possuem diferentes dependências de acordo com o pH, esse torna-se um parâmetro bastante importante para a textura final dos géis, conforme ilustrado no Esquema 6. Sob condições ácidas, obtêm-se estruturas mais ramificadas, uma vez que essas condições favorecem as reações no átomo central de silício. Em contrapartida, as reações terminais são favorecidas nas condições básicas, criando estruturas mais condensadas.



**Esquema 6:** Diagrama exemplificando o efeito do pH no crescimento e estrutura final dos géis. Adaptado de [18].

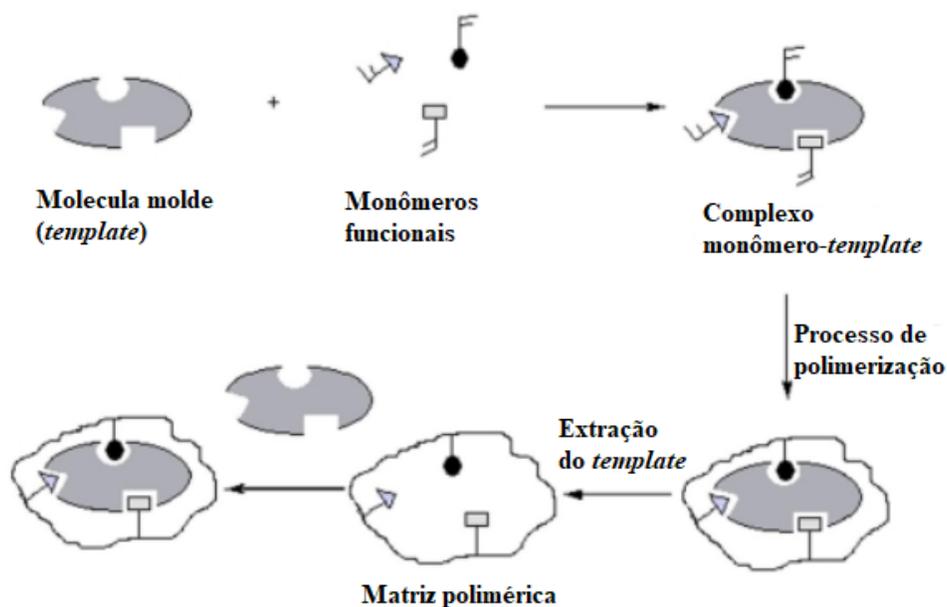
O solvente assume o papel de homogeneização do sistema reacional. Propriedades dos solventes como polaridade, momento de dipolo, viscosidade e o comportamento prótico ou aprótico têm influência direta nas taxas reacionais e, por consequência, da

estrutura final do gel. Via de regra, solventes polares – em especial os próticos, estabilizam as espécies sílicas polares por meio de ligações de hidrogênio. Já os não polares, tendem a estabilizar organoalcoxisilanos (grandes cadeias orgânicas) e sistemas não completamente hidrolisados. Por fim, o aumento da temperatura acelera todas as reações, da gelificação à precipitação [28].

#### **2.4. Polimerização por precipitação**

A incorporação de sensores, indicadores e aditivos a polímeros e plásticos sintéticos, em geral, é realizada pela introdução destes compostos durante o processamento como já mencionado anteriormente [8]. Contudo, há outros métodos de incorporação destes compostos na matriz polimérica, tais como a polimerização por precipitação. A polimerização por precipitação, por definição, é um tipo de polimerização via iniciação radicalar dos monômeros e agentes reticulantes em um sistema homogêneo. Os monômeros, agente reticulante e iniciador são solúveis em um solvente – o qual é utilizado em excesso. Após a iniciação é seguido o processo de propagação da cadeia polimérica, à medida que a cadeia aumenta o polímero resultante deixa de ser solúvel e precipita, esta técnica gera polímeros com distribuição de tamanho bastante estreitas [31]. Devido as propriedades dos polímeros resultantes, este tipo de polimerização é utilizado para interagir com moléculas, tais como na impressão molecular.

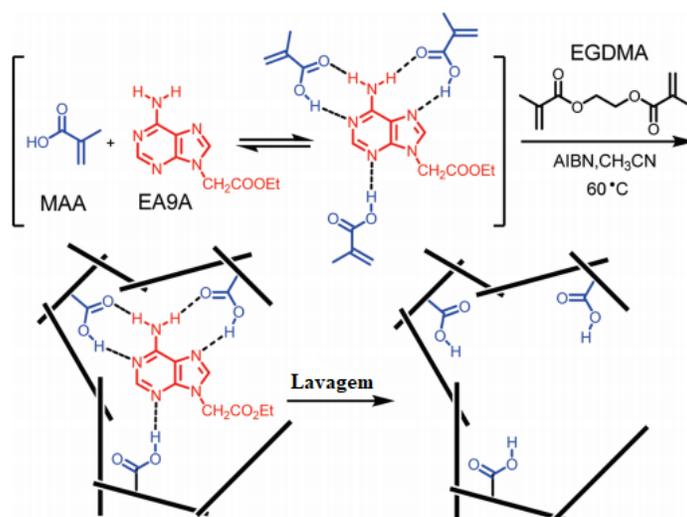
Embora a tecnologia de impressão molecular seja utilizada na criação de receptores (ou sítios) de reconhecimento molecular químicos e estéricos para um analito específico [32], o conceito de preparação destes materiais envolve interações, os quais podem ser covalentes (ou não), entre os materiais de partidas e a molécula alvo [33]. Assim, a impressão molecular pode ser definida como indução de reconhecimento molecular, através da copolimerização de um monômero funcional envolto de um molde (molécula alvo, ou ainda, o *template*) [34,35].



**Esquema 7:** Ilustração das etapas envolvidas na polimerização de polímeros por impressão molecular, adaptado de [35].

O procedimento padrão na síntese de polímeros por impressão molecular envolve a molécula alvo (*template*), monômero, agente de reticulação (*cross-linker*), iniciador da polimerização e o solvente (agente porogênico). As propriedades finais dos polímeros dependem de inúmeros fatores, que variam desde a concentração de monômero, do solvente e da temperatura. Contudo, os principais componentes que devem ser especialmente investigados são: o *template*, o monômero ativo e o agente de reticulação. A molécula molde (*template*) deve atender a alguns critérios, a saber: deve conter grupos funcionais que não interfiram (ou terminem) com as reações de polimerização; exibir estabilidade química ao longo do processo de polimerização e conter grupos funcionais que possam interagir com os monômeros de modo que favorece a formação de complexos [33].

Os monômeros funcionais, conforme já relatado, necessitam serem funcionais, ou seja, conter grupos funcionais que tenham capacidade de fomentar as interações entre o *template* e o monômero, como etapa de pré-polimerização. Devido à indispensabilidade desta interação, a quantidade de monômeros aplicáveis a essa técnica é bastante limitada. O monômero funcional ácido metacrílico (MAA) é considerado o monômero funcional “universal” devido às suas características associadas a receber e realizar ligações de hidrogênio, como ilustrada na Esquema 8.



**Esquema 8:** Ilustração das ligações de hidrogênio realizadas pelo monômero ácido metacrílico (MAA) no processo de impressão molecular de 9 acetato de etila adenina (EA9A) e etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente reticulante e Azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador radicalar. Adaptado de [36].

Além das ligações de hidrogênio, este monômero tende a formar dímeros acarretando em um impacto positivo na criação de sítios de reconhecimento molecular, quando comparado aos monômeros que não têm essa característica [33,36]. Os agentes de reticulação são utilizados na fixação dos monômeros em torno da molécula alvo, a fim de assegurar as cavidades moleculares, resultando em polímeros rígidos de elevada reticulação. O tipo de agente, bem como a quantidade empregada durante o processo, afeta diretamente o produto final. De modo geral, uma baixa proporção de reticulante gera polímeros pobres em propriedades mecânicas; alternativamente, quando presente em altas quantidades, tende a

diminuir as unidades de reconhecimento. Os solventes porogênicos, auxiliam no processo de formação dos poros durante o processo de polimerização e também como meio de dispersão. A polaridade desses agentes afetam a interação que é formada entre o *template* e o monômero funcional, afetando assim, a dimensão dos poros e conseqüentemente as propriedades como adsorção do produto final [33].

Existem diversas técnicas possíveis para síntese de polímeros por impressão molecular, que podem ser classificadas em dois grandes grupos, a saber: inorgânica e orgânica. A impressão molecular inorgânica é realizada pelo processo sol-gel, que foi contemplado anteriormente. A impressão molecular orgânica tem a técnica de polimerização radicalar como processo mais empregado. Contudo, dentro desta última classificação, ainda pode-se dividir – conforme brevemente mencionado – a impressão molecular polimérica conforme o tipo de interação estabelecida entre as moléculas envolvidas, a saber: covalente, semi-covalente e não covalente.

A abordagem covalente realiza de ligações covalentes entre o *template* e um ou mais grupos monoméricos funcionais, envolvendo, de modo geral, reações de condensação. Esta abordagem, por ser estequiométrica, garante a formação de cavidades moleculares – reduzindo possíveis interações não específicas com os monômeros funcionais. Contudo, é necessário romper as ligações para promover o sítio de reconhecimento, tornando esta técnica mais complexa. O fato de ser necessário estabelecer ligações covalentes entre o *template* e os monômeros, é necessário vencer a barreira cinética – o que acaba prolongando os tempos de reação, bem como os custos. E, por fim, o pequeno espectro de monômeros disponíveis, dificulta a larga utilização desta abordagem. O método semi-covalente, utiliza-se da técnica semelhante à covalente, estabelecendo ligação covalente no início (etapa de pré-polimerização), mas combinando as abordagens covalente e não-covalente após rompimento das ligações para liberar as cavidades geradas ao longo da polimerização. A recombinação entre a molécula alvo e o sítio de reconhecimento dá-se por meio de interações não covalentes [37]. Finalmente, a técnica mais utilizada em impressões moleculares poliméricas é a abordagem não-covalente; a qual tem os fundamentos nas interações entre os três componentes principais (*template*, monômero e agente reticulante) interagindo de forma não

covalente, mas com interações intermoleculares tais como ligação de hidrogênio e forças de van der Waals, conforme já mencionado [33,37].

Diversas formas de polimerização são possíveis. A mais utilizada é a polimerização em massa (*bulk*), gerando blocos macroporosos que são quebrados, moídos e peneirados para gerar partículas de dimensões apreciáveis. Esse processo acarreta em irregularidades nos produtos, além de perda de material e consumo de tempo. Para contornar essas limitações, algumas alternativas são possíveis, tais como a polimerização por emulsão, por suspensão, em duas etapas e por precipitação [33,38]. Todas as opções trazem vantagens em relação à polimerização em massa, seja no rendimento de partículas monodispersas, no controle do diâmetro das partículas ou na uniformidade destas. O enfoque deste trabalho será em cima do método de polimerização por precipitação.

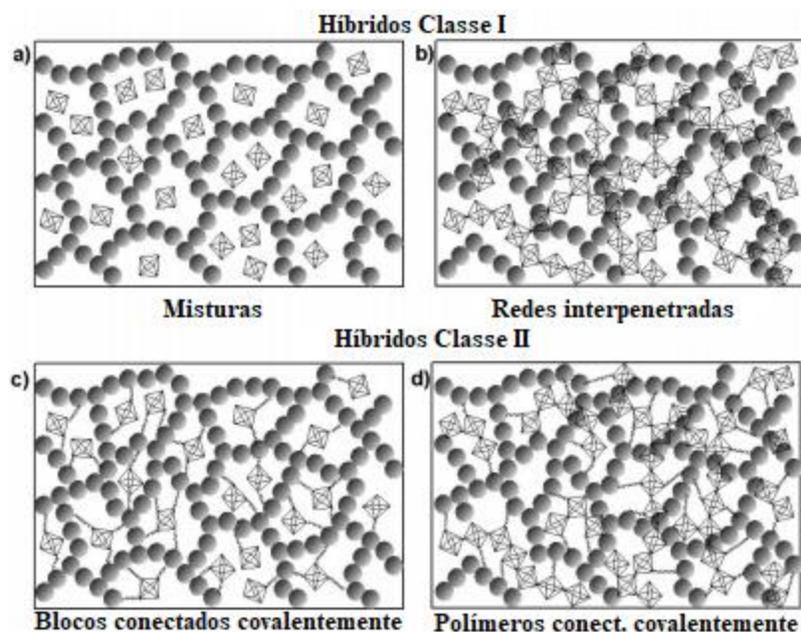
Assim como na polimerização em *bulk*, na polimerização por precipitação, os monômeros, agente reticulante e o *template* são misturados. Contudo, nesta abordagem, utilizam-se solvente em excesso, permitindo assim, que as cadeias poliméricas cresçam de modo contínuo até sua precipitação: a precipitação ocorre assim que a cadeia polimérica atinge um tamanho no qual não é capaz de se manter solúvel no solvente. Contudo, é necessário ter controle sobre a reação, pois as condições desta abordagem são mais sensíveis a parâmetros, tais como a velocidade de agitação e temperatura que acabam acarretando um grande impacto no produto final. Além disto, conforme supracitado, a polaridade do solvente atua diretamente nas interações estabelecidas entre monômero e *template*. De maneira geral, conforme aumenta a polaridade do solvente, pior serão os efeitos de reconhecimento molecular do polímero final, ou seja, maior interferência nas interações no complexo monômero-*template*.

## 2.5. Materiais híbridos

A síntese de um sensor depende especialmente do material atribuído à parte sensível do sistema de detecção – ou, em outras palavras, do elemento receptor. Diversas matrizes são viáveis na preparação destes elementos receptores, entre eles o processo sol-gel e a incorporação em polímeros. Em ambos os casos, faz-se necessária a incorporação de compostos funcionais que sejam capazes de interagir com o analito, queira de modo reversível, queira não. Assim, esses grupos funcionais podem vir a induzir de maneira positiva (ou negativa) aspectos tais como a seletividade ou ainda no teor do composto incorporado na matriz [39].

As matrizes cujas descrições se encaixem nos conceitos mencionados acima são denominados como materiais híbridos. Materiais híbridos possuem diversas definições, algumas mais abrangentes. Por exemplo, segundo a IUPAC, “um material híbrido é uma mistura íntima de componentes inorgânicos, componentes orgânicos, ou ambos os tipos de componentes”. Os componentes aqui mencionados, normalmente interpenetram-se em escalas menores que 1  $\mu\text{m}$ . Essa definição contempla amplo espectro de materiais como materiais cristalinos inorgânicos, misturas poliméricas e nanocompositos, por exemplo. Outra definição mais específica talvez seja: “um material híbrido consiste de ao menos dois componentes – usualmente uma componente inorgânico e um orgânico – as quais são molecularmente dispersos em um material [40].”

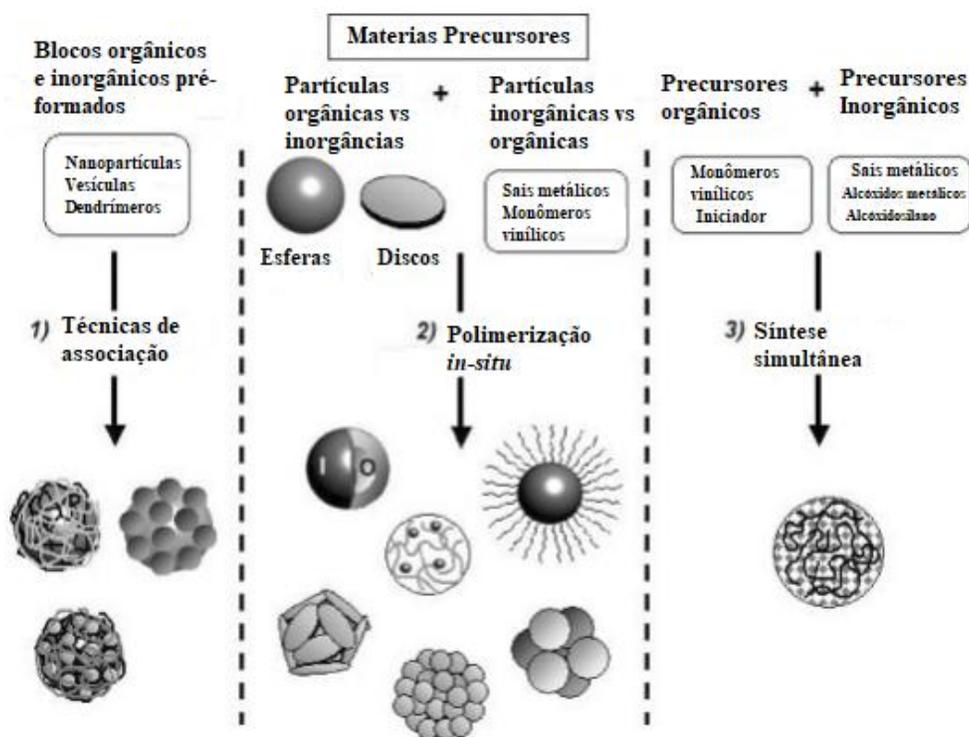
Uma maneira de classificação destes materiais toma como referência as possíveis interações que conectam as espécies orgânicas e inorgânicas. Classe I: os materiais híbridos que apresentam interações fracas entre as duas fases, como forças de van der Waals, interações eletrostáticas fracas e ligações de hidrogênio. Classe II são considerados os materiais que apresentam interações químicas forte entre os componentes, como as ligações covalentes.



**Esquema 9:** Representação de híbridos de classe I nas figuras acima; a) mistura dos componentes; b) redes de interpenetração. Híbridos de classe II abaixo; c) blocos de matriz orgânicos e inorgânicos conectados covalentemente; d) polímeros conectados covalentemente, adaptado de [38].

Misturas são formadas quando não há interações fortes entre os blocos de formação orgânica e inorgânica. Um exemplo de material é a combinação de grupos inorgânicos com polímeros orgânicos que não possuam interações tipo ligações covalentes ou iônica. Neste exemplo, o material é formado pelo polímero orgânico que aprisionou os grupos inorgânicos os quais – de acordo com as funcionalidades dos componentes envolvidos, formam reticulações fracas a partir das interações físicas da fase inorgânica com o polímero ou ainda a fase inorgânica é envolta em um polímero de alta reticulação. Outra possibilidade é a interpenetração das matrizes orgânicas e inorgânicas sem interações fortes, chamadas de redes de interpenetração. Um exemplo deste cenário é a formação de um material por sol-gel em presença de um polímero orgânico (ou vice-versa), ambos os exemplos são considerados materiais de classe I, como representado no Esquema 9. Materiais híbridos de classe II são formados quando blocos inorgânicos, como grupos ou aglomerados, são ligados de maneira

covalente a polímeros orgânicos ou ainda quando polímeros orgânicos e inorgânicos são ligados diretamente um ao outro [41]. Partículas híbridas podem ser definidas como partículas coloidais que possuem domínios orgânicos e inorgânicos. Tais domínios podem formar duas fases, tais como em partículas compostas (ou de compósitos), ou ainda apresentar algum nível de mistura em nível molecular como nos materiais híbridos. Contudo, essa diferença entre partículas compostas e materiais híbridos não é tão nítida. Esses sistemas podem ser classificados em três grupos, conforme o Esquema 10, de acordo com a síntese.



**Esquema 10:** Três abordagens principais para obtenção de partículas híbridas. Rota 1, à esquerda, junção de componentes orgânicos e inorgânicos pré-formados; rota 2, no centro, formação *in situ* de polímeros ou domínios orgânicos na presença de coloides orgânicos (ou inorgânicos); Rota 3, à direita, reação simultânea de precursores orgânicos e inorgânicos moleculares, adaptado de [40].

De acordo com Esquema 10:

- (i) Coloides orgânicos e inorgânicos podem ser construídos pela junção de componentes orgânico e inorgânico pré-formados - como macromoléculas ou

partículas, exemplo – onde as unidades elementares constituem os blocos do material híbrido coloidal;

- (ii) Coloides podem ser produzidos *in situ* por polimerização de precursores orgânicos (ou inorgânicos) na presença de partículas inorgânicas (ou orgânicas) pré-formadas;
- (iii) Podem ainda ser obtidas pela reação simultânea de precursores moleculares orgânicos e inorgânicos.

As propriedades das partículas híbridas não dependem apenas da natureza química dos componentes envolvidos, mas também da morfologia e do arranjo espacial das diferentes fases – as quais são direcionadas pelo método de síntese empregado, além das condições reacionais. Se o polímero orgânico, por exemplo, encontra-se na superfície da partícula, essa pode prevenir a partícula central de agressões externas, ou ainda facilitar, através de grupos funcionais, interações com o meio envolto. Ou ainda, de modo contrário, matriz orgânica na parte central com a fase inorgânica externamente, o polímero orgânico serve de molde, podendo produzir partículas com cavidades específicas após sua remoção [42]. As vantagens obtidas dos materiais orgânicos-inorgânicos híbridos são as propriedades, geralmente complementares, dos componentes orgânicos e inorgânicos em um único material, como, por exemplo, a incorporação de aglomerados inorgânicos com propriedades ópticas, eletrônicas e até magnéticas em matrizes poliméricas, por exemplo.

Uma característica que denota interesse aos materiais híbridos em diversas aplicações é o processamento destes materiais. Os materiais inorgânicos sólidos puros normalmente requerem tratamentos com elevadas temperaturas para seu processamento; indo no caminho inverso, os materiais híbridos apresentam processamento semelhante àquele dos polímeros, seja pelo alto teor de conteúdo orgânico presente nas matrizes híbridas, seja pela formação de pequenas redes de reticulação inorgânicas, permitindo moldar estes materiais em distintos formatos. Além disso, pode-se ainda ajustar propriedades tais como hidrofobicidade (ou hidrofiliabilidade) do material, por exemplo, de acordo com a quantidade do material adicionado de cada componente. Ou ainda, na formulação de materiais *smarts*, é possível

ganhar estabilidade e revestindo as matrizes inorgânicas com grupos funcionais orgânicos [42].

## 2.6. Sensores colorimétricos

Sensores colorimétricos são aqueles os quais, através de reações químicas alteram a coloração do elemento receptor sendo possível ser detectado através da observação visual. Estes sensores podem ser sintetizados de diferentes métodos e em diferentes matrizes, possuindo um amplo leque de aplicações, dentre as mais comuns, aquelas nos setores da saúde, meio ambiente e no setor industrial, em atividades de monitoramento de pH, análise de íons específicos ou até mesmo de temperatura de diferentes etapas e processos, por exemplo. A Tabela 3 ilustra essa diversificação de aplicações, bem como as diferentes matrizes possíveis na preparação de sensores, variando matrizes orgânicas – seja de origem sintética, seja de origem natural – inorgânica ou ainda híbridos com ambas matrizes.

**Tabela 3:** Exemplos recentes de pesquisas envolvendo o desenvolvimento de sensores: suas características e área de aplicação.

<b>Analito</b>	<b>Indicador</b>	<b>Matriz</b>	<b>Área de Aplicação</b>	<b>Referência</b>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH)	Piranina/Rodamina B isotiocianato	Sílica	Industrial	[43]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH)	Azul de metileno, roxo de metileno, amaranto e amarelo de quinoleína	Polimérica	Industrial	[44]
Fe <sup>+</sup>	Rosa Bengala	Sílica	Industrial	[45]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH)	Complexo Gd-DOTA	Polimérica	Saúde	[46]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH)	Ácido tânico	Sílica/Polimérica	Saúde	[47]

$H_3O^+$ (pH)/ $Ag^+/Fe^{3+}$	Espiropiranos	Sílica	Industrial/Ambiental	[48]
$H_3O^+$ (pH)	PPV	Sílica/Polimérica	Industrial	[49]
$H_3O^+$ (pH)	Antocianinas	Bio-polimérica	Industrial	[50]
$H_3O^+$ (pH)	Fluoresceína	Polimérica	Industrial/saúde	[51]
$H_3O^+$ (pH)	Antocianinas	Bio-polimérica	Industrial	[15]

Conforme ilustra a Tabela 3, indicadores são incorporados aos vários tipos de matrizes (como em polímeros, bio-polímeros e sílica). Diferentes tipos de indicadores, os quais desempenham a parte sensorial dos sensores, que variam de complexos metálicos a indicadores naturais como antocianinas [15,50]. Dentro dos exemplos mostrados na Tabela 3, a grande maioria dos sensores apresentam sensibilidade à variação de pH: normalmente apresentam algum tipo de variação que pode ser registrado ou no comprimento de onda de absorção ou no espectro visível [43,49,51]. Os sensores são preparados levando em consideração as propriedades que apresentam as matrizes; as matrizes de sílica – via de regra são permeáveis a gases e íons. Essas desfrutam a vantagem, que é bastante explorada, de possuírem transparência óptica [8]. Já as matrizes poliméricas podem agregar diferentes propriedades de acordo com a origem e a natureza dos grupos funcionais associados aos polímeros e monômeros, agregando propriedades tais como a solubilidade, biocompatibilidade e, dispersividade em diversas matrizes, o que pode contribuir no processamento [40].

Segundo a literatura, uma prática comum é a incorporação de indicadores de pH para preparação de sensores, conforme ilustra a Tabela 4. Os indicadores aplicados a sensores que apresentam propriedades crômicas são aqueles que demonstram mudança de coloração dependendo de influências externas. Dentre os indicadores dotados de propriedades crômicas, os mais explorados são os termocrômicos – os quais sofrem mudança (sensíveis) na coloração devido a mudanças de temperatura; fotocrômicos – sensíveis à radiação eletromagnética e halocrômicos – os quais são sensíveis às mudanças de pH [52]. Nota-se a

utilização de diversas classes de indicadores, tais como sulfonaftaleínas, azo, ftaleínas, xantenos e tiazol, para citar alguns. Os indicadores (ou corantes) da classificação azo são a maior classe, correspondendo em um número maior do que 50 % de todos os corantes listados no índice internacional de corantes [53]. Outro grupo importante são as sulfonaftaleínas que, embora pequena quando comparado ao grupo azo, têm ampla aplicação como indicadores ácido-base nas áreas da saúde e biológicas. Esta classe de indicadores não é apenas sensível a mudanças de pH, mas atua como sensor de alguns pesticidas, CO<sub>2</sub> e amônia [52].

**Tabela 4:** Exemplos de sensores utilizados em diferentes aplicações baseados na imobilização de indicadores de pH em matrizes de sílica e polímero.

Analito	Indicador de pH	Classe do indicador	Matriz	Precursor	Faixa de pH	Referência
NH <sub>3</sub>	Verde de bromocresol	Sulfonaftaleínas	Sílica	Metasilicato de sódio e sulfato de alumínio	3,8–5,4	[54]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Púrpura de bromocresol	Sulfonaftaleínas	Sílica	TEOS	5,2-6,8	[55]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Azul de bromofenol, púrpura de bromocresol (e mais 16 indicadores)	Sulfonaftaleínas	Sílica/ Celulose	-	-	[56]
NH <sub>3</sub>	Vermelho de metila, Fenolftaleína	Azo, ftaleínas	Polimérica	Poliuretano	4,4 – 6,2 8,0 – 10,0	[57]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Verde de bromocresol	Sulfonaftaleínas	Sílica	TEOS	3,8-5,4 5,5-6,8	[58]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	Alizarina, Acridina e Amarelo brilhante	Antraquinona, Acridina/Flourescente, Azo	Sílica	TEOS	7,5-9,8 6,4-8,0	[59]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /O <sub>2</sub>	Azul egípcio, aza-boro-dipirometeno	Silicato de cobre e cálcio, -	Polimérica	Poliestireno	-	[60]
NH <sub>3</sub>	Púrpura de bromocresol	Sulfonaftaleínas	Sílica	TEOS	5,2-6,8	[61]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Vermelho de fenol	Sulfonaftaleínas	Sílica	TEOS	6,8-8,4	[62]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Amarelo de Alizarina R	Azo	Sílica	TEOS	10,0- 12,0	[63]

Alguns critérios no delineamento de sensores colorimétricos na escolha do indicador, são:

- (i) Tipo de sensibilidade do indicador, como halocromismo;
- (ii) faixa de pH de interesse ao estudo;
- (iii) grupos funcionais presentes no indicador que possam interagir – de forma positiva ou não – com as matrizes;
- (iv) efeitos estéricos possíveis de acordo com o tamanho da molécula.

Contemplado os critérios mencionados acima e o indicador púrpura de bromocresol foi escolhido para este trabalho. Esse indicador pertence ao grupo dos sulfonaftaleínas, sendo aplicado em diversas áreas – dentre dos quais em áreas biológicas. Esse indicador possui estrutura volumosa com três anéis aromáticos, conforme ilustrado na Tabela 5; dispõe de grupos hidroxilas e brometos que são potencialmente capazes de interagir com as matrizes através de ligações de hidrogênio. Compreende, também um ponto de viragem neutro – com pH próximo a 7 [52,64].

**Tabela 5:** Estrutura e características do indicador selecionado púrpura de bromocresol [65,66].

Nome	Estrutura	Ponto de viragem	Comprimentos de onda (UV-vis)
Púrpura de bromocresol		Amarelo - Púrpura pH 5,2 - 6,8	433 nm (protonado) – 591 nm (desprotonado)

Levando em consideração as possibilidades apresentadas pela incorporação de indicadores de pH nas matrizes de sílica e polimérica na preparação de sensores sólidos, alguns questionamentos vieram à tona: (i) será que as interações formadas entre *template* e monômero funcional poderia ser abordada com o indicador púrpura de bromocreol? (ii) essa interação, excluindo-se a etapa de remoção, manteria estável o indicador na matriz polimérica? (iii) tal interação influenciaria as propriedades halocrômicas do indicador? (iv) a adesão de sílica, obtida pelo processo sol-gel, a essa matriz polimérica afetaria propriedades texturais, estruturais e morfológicas destes sensores? (v) as sílicas obtidas por rotas ácidas e básicas demonstrariam diferentes comportamentos? (vi) é possível combinar camadas sucessivas entre as matrizes? (vii) essa combinação de matrizes formaria sensores híbridos que mantenham as características de ambos componentes (orgânico e inorgânico)?

Desta forma, a questão de pesquisa norteadora da presente dissertação foi: até que ponto é possível modelar/ajustar a performance de um sensor colorimétrico a partir do controle da natureza da matriz, orgânica ou inorgânica, combinados ou não?

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos Gerais**

A presente dissertação tem como objetivo investigar as potencialidades e limitações no desenvolvimento de sensores químicos sólidos produzidos pela incorporação do indicador púrpura de bromocresol em diferentes matrizes de sílica, obtidas pelo processo sol-gel, e em matrizes poliméricas, obtida por polimerização por precipitação, e suas combinações, com potencial aplicação na detecção de gases alcalinos.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Avaliar o efeito da natureza da rota sol-gel (ácido e básica) nas características e performance dos sensores resultantes;
- Correlacionar a natureza da matriz com as características e performance frente à atmosfera gasosa alcalina;
- Avaliar a compatibilidade dos sensores em poliolefinas.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão apresentados os materiais utilizados durante este trabalho, bem com as metodologias de síntese dos sensores.

### 4.1. Reagentes e solventes

Os materiais listados foram utilizados conforme acondicionados pelo fabricante, sem tratamento prévio.

- 1,1' – Azobis (ciclohexano carbonitrila) [C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>]- Sigma-Aldrich, 98%;
- Acetonitrila (Anidrol, P.A);
- Ácido Clorídrico [HCl] - Merck, 23%;
- Ácido metacrílico (MMA) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>] - Sigma-Aldrich, 99%;
- Argônio (White Martins, puro);
- Etanol Absoluto;
- Hidróxido de Amônio [NH<sub>4</sub>OH] - Sigma-Aldrich, 28% NH<sub>3</sub>;
- Hidróxido de Sódio [NaOH] - ;
- Nujol;
- Polipropileno homogêneo (comercial);
- Púrpura de bromocresol [C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S] - (Vetec);
- Tetraetilortosilicato (TEOS) [SiC<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>] - Sigma-Aldrich, 99%;
- Trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA) [C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>] - Sigma-Aldrich, grau técnico;

## 4.2. Preparação dos sensores

Ao total, foi sintetizado um conjunto de onze sensores, combinando dois processos distintos: (i) rota sol-gel (SG), subdividida em via de catálise ácida (SGA) por ácido clorídrico e via catálise alcalina (SGB) por NaOH; e (ii) polimerização por precipitação (P), bem como a combinação de ambos processos, conforme ilustrado Tabela 6.

Tabela 6: Panorama geral da rotas empregadas na síntese dos sensores colorimétricos

Nome	Sigla
Sol-gel ácida	SGA
Sol-gel básica	SGB
Polimerização	P
Polimerização – sol-gel ácida	P-SGA
Polimerização – sol-gel básica	P-SGB
Sol-gel ácida – polimerização	SGA-P
Sol-gel básica – polimerização	SGB-P
Polimerização – sol-gel ácida – polimerização	P-SGA-P
Polimerização – sol-gel básica – polimerização	P-SGB-P
Sol-gel ácida – polimerização – sol-gel ácida	SGA-P-SGA
Sol-gel básica – polimerização – sol-gel básica	SGB-P-SGB

Conforme ilustrado no Tabela 6, a primeira rota corresponde ao material obtido através do processo sol-gel – já a terceira, conforme ilustrado na *Tabela 6*, o sensor é sintetizado mediante polimerização por precipitação. Estas duas são as rotas precursoras, onde o indicador, púrpura de bromocresol (BCP), é inserido. Os compostos híbridos, começando nas demais rotas em diante, foram precedidos dos processos iniciais de obtenção

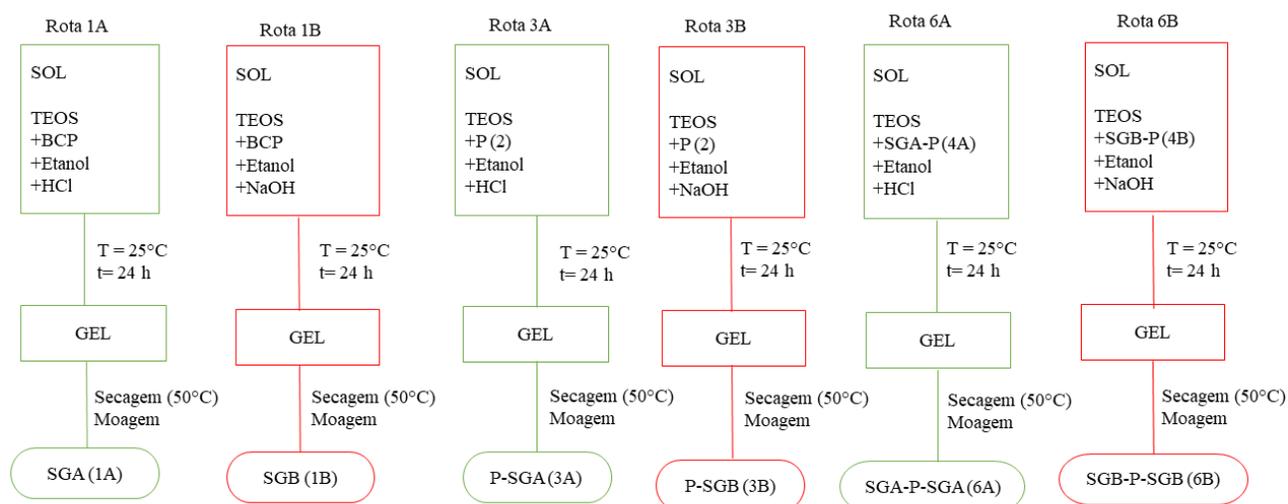
de sílica e de polímero, a saber: terceira rota é decorrente da segunda, onde o polímero é encapsulado via sol-gel. Já na quarta rota, a sílica é revestida pelo polímero. A 5ª rota tem o mesmo processo mencionada na 3ª, contudo, é novamente polimerizada – tendo assim duas camadas poliméricas; e finalmente a última rota, assim como anterior, possui dupla camada, mas de sílica ao invés de polímero.

#### **4.2.1. Preparação dos sensores via processo sol-gel**

O Esquema 11 apresenta um fluxograma das diversas sínteses realizadas. Para os sensores sintetizados através do processo sol-gel, utilizou-se TEOS como precursor de sílica. Quando catalisada por meio ácido, obtém-se o produto SGA; quando por meio alcalino – gera-se SGB. A rota ácida foi catalisada com 0,5 mL de HCl 1M, respeitando uma razão volumétrica de 1:2 entre (HCl:TEOS). A rota alcalina foi realizada com o mesmo procedimento, contudo, ao invés de ácido clorídrico, hidróxido de sódio 1M foi utilizado como catalisador. O indicador de pH utilizado foi o púrpura de bromocresol (I), na quantidade de 0,0647 mmol (35 mg) em todas as rotas de origem.

As soluções (sol) permaneceram sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente até a obtenção do gel. Posteriormente, foram levados à estufa (Cole-Parmer®) por 12 horas a 50°C. O material resultante foi moído em gral e pistilo, até obtenção de um pó fino e homogêneo e acondicionado em frascos de vidro âmbar.

As demais rotas que utilizam o processo sol-gel, que deram origem aos materiais híbridos, que seguiram essencialmente o mesmo procedimento descrito para as rotas ácida e básica. Contudo, há a diferença que estas são geradas de rotas anteriores. Portanto, na rota 3, ao invés de adicionar púrpura de bromocresol, foi incorporado o sensor P – produto da rota dois – de massa igual a 500 mg, em ambas as rotas ácida e alcalina.

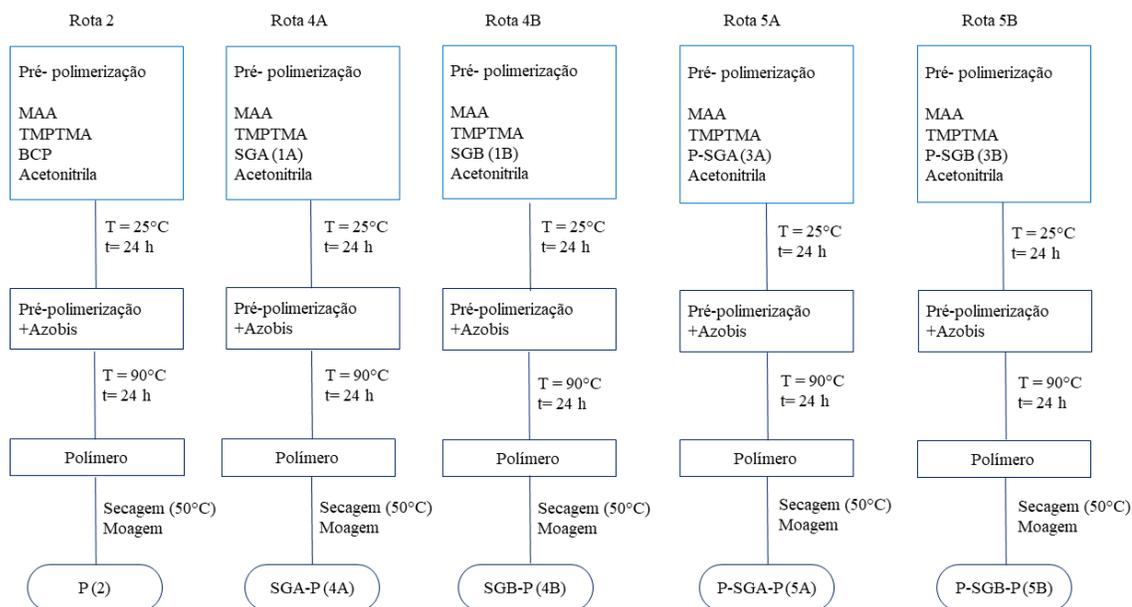


**Esquema 11:** Fluxograma descrevendo as rotas de preparação dos sensores colorimétricos pelo processo sol-gel.

A última rota empregando o processo sol-gel utiliza como precursor os produtos das rotas quatro em ambas as catalises, ácida e básica. De maneira idêntica àquela descrita acima, são adicionados 500 mg de SGA-P e SGB para cada processo.

#### 4.2.2. Preparação dos sensores através da polimerização por precipitação

A rota de polimerização por precipitação tem procedimento análogo à polimerização por precipitação empregada na formação de impressão molecular, contudo a última etapa de remoção da molécula molde (e criação das cavidades específicas) não foi efetuado – com o intuito de aproveitar as interações entre a molécula molde e os monômeros. Conforme ilustra o Esquema 12, em uma primeira etapa, ocorre a pré-polimerização, onde inicia uma interação entre o monômero funcional (ácido metacrílico, MAA) e a molécula molde – neste caso o indicador púrpura de bromocresol. A síntese da polimerização por precipitação foi adaptada, substituindo os monômeros e agente reticulante de Vallo e equipe [67]. Em um Becker são adicionados 2,370 milimol (0,2 mL) de MAA juntamente com 0,0647 milimol (35 mg) do indicador e 3,1360 (1 mL) do agente de reticulação trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA) em 35 mL de solvente, acetonitrila, que atua como agente porogênico. Os reagentes interagem por 24 horas à temperatura ambiente sob agitação magnética para assegurar a homogeneização do sistema.



**Esquema 12:** Fluxograma descrevendo as rotas de preparação dos sensores colorimétricos pelo processo de polimerização.

Após o período de pré-polimerização, a solução é vertida em um copo de Teflon® (de 100 mL), que é inserido em uma autoclave de aço inoxidável. Junto à solução são acrescentadas 28 mg do iniciador radicalar 1,1'-azobis. O sistema é submetido por 5 minutos sob fluxo de argônio para remoção do oxigênio presente. Vencido este procedimento, a autoclave é devidamente selada e introduzida em uma estufa com rotação mecânica (MARCONI, SP, BR) mantendo sob agitação e temperatura constante de 90°C por 24 horas. O polímero final é obtido por decantação, onde passa por uma etapa de secagem à 50°C por 12 horas, e uma moagem até obter um pó fino e homogêneo, e por último, é acondicionado em frascos de vidro âmbar.

A rota quatro, assim como na quinta, têm o mesmo procedimento descrito para a rota dois. Analogamente como descrito para as rotas sol-gel, estas têm a substituição do indicador BCP pelos produtos SGA (e SGB) e P-SGA (e P-SGB), em suas etapas de pré-polimerização. Na rota quatro, são utilizados 500 mg de SGA, e para a rota análoga, 500 mg de SGB. De modo equivalente, para as rotas seis, são empregados, respectivamente, 500 mg de P-SGA e P-SGB.

### **4.3. Caracterização dos sensores**

Os sensores foram caracterizados com diversas técnicas complementares. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível. A caracterização morfológica foi estudada através das técnicas de microscopia de varredura eletrônica, microscopia confocal e espalhamento dinâmico de luz e, por fim, a caracterização textural foi realizado utilizando a técnica de espalhamento de Raios X a baixo ângulo.

### **4.3.1. Caracterização Estrutural**

#### **4.3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

As análises dos sensores foram feitas através de pastilhas com uma espessura de 1 mm e 5 mm de diâmetro, aproximadamente. Para a formação da pastilha, cerca de 10% de amostra foi adicionado a KBr seco, onde foram misturados em gral com pistilo. Os espectros FT-IR dos sensores foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu FT-IR 8300 na função de transmitância coadicionando 32 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.3.1.2. Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-vis (UV-DRS)**

Os espectros de absorção dos diferentes sensores foram realizados pelo modo de refletância em um equipamento Varian Cary 100 UV-vis equipado com suporte de refletância difusa DRA-CA-301 Varian. Em uma célula de quartzo, foram analisados os espectros entre a faixa de 200 a 800 nm.

### **4.3.2. Caracterização Morfológica**

#### **4.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060, operado a 10 kV no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As amostras foram preparadas dispondo uma quantidade pequena de cada sensor em uma fita de carbono a qual foi fixada sobre porta amostra de alumínio, que posteriormente foi submetido à metalização com uma fina camada de ouro.

#### **4.3.2.2. Microscopia confocal de varredura à laser**

As análises de microscopia confocal foram conduzidas em um microscópio confocal FluoView (Olympus), modelo FV1000 equipado com a objetiva UPLSAPO 60X O NA:1.35. As linhas de *laser* de excitação foram 473 e 559 nm. O equipamento foi operado no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS. Uma pequena quantidade dos sensores foi disposta em lamínula de vidro. As imagens, obtidas em modo sequencial, foram feitas ao longo do eixo z dos sensores e processadas e analisadas pelo *software* FluoView (Olympus).

#### **4.3.2.3. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)**

As análises de espalhamento dinâmico de luz foram realizadas no equipamento Malvern Panalytical, modelo Zetasizer Nano S90 utilizando cubeta de vidro óptico. As amostras foram diluídas em etanol, com concentração abaixo de  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . As amostras foram submetidas a ultrassom na temperatura ambiente por 30 minutos. Posteriormente, as análises foram realizadas à  $25^{\circ}\text{C}$  em triplicata.

### **4.3.3. Caracterização Textural**

#### **4.3.3.1. Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)**

Os experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, nas linhas D2A e D11A usando um comprimento de onda de 1,488 nm. O feixe de Raios X passou por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas que definem um tipo de geometria denominada *pin-hole*<sup>1</sup>. O feixe incidente foi detectado por duas distâncias diferentes entre amostra e detector de 1549,8 mm

---

<sup>1</sup> Pin-hole Designação do inglês "buraco de agulha" relacionado à geometria de colimação do feixe eletromagnético na linha de SAXS.

e 2245,7 mm – com a intenção de aumentar a faixa do vetor  $q$  coletada, onde  $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$ ; e  $2\theta =$  ângulo de espalhamento. Os sensores foram dispostos entre duas fitas de Kapton e o feixe de Raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta-amostras de aço inoxidável. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e, como padrão de calibração para a distância entre detector e a amostra, inclinação e posição do feixe, behenato de prata foi utilizado. A transmissão e correções da radiação de fundo e para as fitas Kapton® foram realizadas na imagem 2D antes do processamento dos dados de amostragem. A média dos padrões de espalhamento isotrópicos foi realizada radialmente.

A análise dos dados de SAXS foi processado utilizando o *software* Igor Pro (WaveMetrics) empregando a rotina de avaliação *Irena* [68]. O ajuste unificado de múltiplos níveis foi utilizado para descrever os níveis organizacionais estruturais nos dados de espalhamento. Neste método, o espalhamento resultante de cada nível estrutural é a soma de uma forma de Guinier exponencial e uma cauda é descrita pela lei de Potências estruturalmente limitada. A equação geral, representando qualquer número de níveis é descrita pela Equação 1 [69].

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}\right) \left[\frac{(\text{erf}(qR_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^{P_i} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde,  $n$  é o número de níveis estruturais observados,  $G$  é o pré-fator de Guinier,  $R_g$  é o raio de giro e  $B$  é o pré-fator específico para o espalhamento correspondente da lei de Potências na qual é especificado pelo decaimento exponencial  $P$ . Já o raio de partícula,  $R_p$  é obtida através da Equação 2.

$$R_p = R_g \sqrt{\frac{5}{3}} \quad (\text{Eq. 2})$$

#### 4.4. Quantificação de cor e reversibilidade

Para a quantificação de cor, foram utilizados os mesmos equipamentos mencionados no item acima, contudo utilizando o *software* Cary WinUV Color® no espaço de cores

CIELAB (CIE 1976 L\* a\* b\*), onde CIE remete à Comissão Internacional de Iluminação. Neste modelo, as coordenadas de cor, L\* a\* b\*, são descritas em um sistema tridimensional X, Y e Z, correspondentes a valores triestímulos da cor normalizados utilizando o branco como referência [70]. Juntas, estas coordenadas geram um espaço de cor cartesiano, onde L\* representa a luminosidade, a\* corresponde à proximidade entre vermelho-verde e b\* traduz a proximidade com a região do amarelo-azul. O iluminante empregado foi o D65 o qual simula a luz média do dia, com uma temperatura de cor correlacionada de 6504 K.

$$\Delta E^*_{ab} = [ \Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} ]^{1/2} \quad (\text{Eq. 3})$$

Aplicando a Equação 2, é possível obter, através da distância euclidiana entre as coordenadas de cor, as diferenças de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ). À medida que o valor de  $\Delta E^*_{ab}$  aumenta, maiores as distâncias entre as coordenadas que definem as cores e, portanto, mais intensa é a diferença entre as cores. Além da quantificação de cor, também foi estudado a reversibilidade dos sensores para sua cor original. O teste foi realizado, quantificando a cor original, bem como a cor após a exposição ao vapor de amônia, de cada sensor. Posteriormente, as amostras foram expostas ao ar, em temperatura ambiente. As mudanças de cor foram quantificadas em intervalos de 24 horas ao longo de 168 horas (uma semana).

#### **4.4.1. Avaliação dos Sensores**

Foi avaliada sob atmosfera de vapor de amônia a performance dos sensores sintetizados. Para tal fim, as amostras foram adaptadas sobre um suporte de vidro poroso, o qual permite a interação entre o vapor e as amostras. Essas foram adicionadas (cerca de 50 mg) até colorir totalmente a superfície do material poroso. O vapor foi gerado a partir de um volume fixo de hidróxido de amônio concentrado (25 mL). Com a finalidade de medir o tempo para a completa viragem de cada sensor, os testes foram filmados, com uma câmera filmadora SONY HDR-CX.560. Cada amostra foi registrada até obter visualmente alteração

completa de cor. Com base nas gravações, foi registrado o tempo (em minutos) de troca de cada espécie.

#### **4.4.2. Disperção em poliolefenina (polipropileno) e teste de mudança de cor**

Quatro sensores (SGA, P, P-SGB-P e SGA-P-SGA) que possuem diferentes características estruturais, texturais e morfológicas, foram incorporados por extrusão à 180 °C por 10 minuto, utilizando equipamento do tipo rack, em uma matriz polimérica de polipropileno comercial de alta densidade. Foram pesados 55 gramas do polímero comercial e 3% deste valor de cada sensor mencionado foi implementado à matriz, gerando cinco corpos de prova: PP Branco, PP (SGA), PP (P), PP (P-SGB-P) e PP (SGA-P-SGA). Destas amostras, foram realizadas as análises de microtomografia micro computadorizada por imagem de Raios X, realizados no LNLS em Campinas, a fim de analisar a porosidade do meio e dispersão dos sensores nesta matriz. Foi utilizado um feixe rosa<sup>2</sup>, em tempos de aquisição entre 200 e 300 ms para cada projeção. Posteriormente, o código PYRAFT foi empregado para a reconstrução dos dados e o software AVIZO para o tratamento dos mesmos. Também avaliou-se a performance perante dois vapores alcalinos: amônia (que provêm do vapor de hidróxido de amônia) e trimetilamina ( $N(CH_3)_3$ ), que é formado, majoritariamente, através da decomposição de peixe [71]. Os sensores foram alocados em um recipiente de vidro fechado com um *headspace* de 16 centímetros. Performance dos sensores frente a amostra de peixe (60 g, *Tilapia rendalli*) foi também realizada. Nesse caso, o *headspace* foi de 3 cm, conforme ilustrado na Figura 3.

---

<sup>2</sup> Feixe rosa: O termo "feixe rosa" refere-se ao fato de que um monocromador não é usado, mas sim os raios-x são refletidos a partir de um ângulo de incidência em um espelho [75].



**Figura 3:** À esquerda, Três potes menores contém aproximadamente 60 gramas de peixe cada, além de acondicionar os sensores, PP Branco, PP 1A, PP 2, PP 5B e PP 6A e 2. Os potes menores acondicionam dois sensores cada, com exceção de um que acomoda três sensores. Pote maior acomoda todos os cinco sensores e contém hidróxido de amônia. À direita, detalhe do headspace de 3 centímetros entre os sensores PP Branco, PP 1A, PP 2, PP 5B, PP 6A e a proteína animal.

Além dos sensores em matriz polimérica, para fins comparativos, 100 mg do sensor P também foram expostos ao vapor de trimetilamina. Como o vapor é produzido ao longo do processo de putrefação da proteína animal, os sensores foram submetidos durante de uma semana. Passado este período, cada sensor, juntamente com o seu controle, foi avaliado utilizando o software Cary WinUV Color® conforme descrito anteriormente.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são discutidas a performance e as características dos sensores sintetizados. O capítulo é dividido em seis partes: estudo de performance, (i) avaliando-se a sensibilidade, reversibilidade e tempo de resposta diante do vapor de amônia; (ii) análise estrutural via espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível; (iii) análise morfológica utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal de varredura à *laser*; e (iv) análise textural através das análises de espalhamento dinâmico de luz e da técnica de espalhamento de Raios X a baixo ângulo. Ao final do capítulo (v) será discutida a compatibilidade dos sensores em olefinas, testando a incorporação dos dispositivos em uma matriz de polipropileno. Na sequência será avaliada (vi) a dispersão dos sensores em meio a matriz e a performance diante do vapor de amônia e de gases derivados da decomposição de uma amostra de peixe. Finalmente, um estudo estatístico fazendo uma correlação entre os dados obtidos das análises encerra o capítulo.

### **5.1. Resposta dos sensores ao vapor de amônia**

Conforme citado previamente, uma aplicabilidade dos sensores, além da determinação do pH, é a indicação sensorial para gases alcalinos. Esses dispositivos possuem grande aplicabilidade no âmbito industrial e podem ser empregados até em embalagens inteligentes. Com esse intuito, foram realizados testes com vapores (exposição ao vapor de amônia), sendo medidas; as respostas dos sensores ao gás, através da quantificação da mudança de coloração e reversibilidade ao longo de uma semana.

**Tabela 7:** Coordenadas de cor e diferença de cor dos sensores antes e depois da exposição ao vapor de amônia, no espaço de cor CIELAB no iluminante D65. À esquerda, sigla referente a cada sensor, os valores de cor, onde L significa a luminosidade, a\* e b\* correspondem, respectivamente, à proximidade entre o vermelho-verde e amarelo-azul. E por fim, a diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ), calculada através da Eq.3.

	Controle		Exposição à amônia	$\Delta E^*_{ab}$
SGA	L*= 85,6717 a*= 13,4818 b*= 23,7546			L*= 74,0570 a*= 4,5319 b*= 0,1706 27,7
SGB	L*= 73,3450 a*= 1,2283 b*= 3,6638			L*= 74,4178 a*= 0,7092 b*= 2,9351 1,4
P	L*= 98,1791 a*= 0,4308 b*= 23,4246			L*= 84,3415 a*= 0,0585 b*= 7,6184 21,0
P-SGA	L*= 87,1613 a*= 4,3498 b*= 20,9180			L*= 78,5956 a*= 1,9698 b*= 4,7745 18,4
P-SGB	L*= 94,9538 a*= 2,7261 b*= 26,9243			L*= 87,5693 a*= 1,4703 b*= 16,8766 12,5
SGA-P	L*= 99,5327 a*= 1,3475 b*= 13,3498			L*= 93,4523 a*= 1,9143 b*= 3,8918 11,2
SGB-P	L*= 88,0555 a*= 9,1365 b*= 20,4692			L*= 81,0514 a*= 1,8508 b*= 8,8728 15,2
	L*= 99,9448		L*= 95,6412	

P-SGA-P	a* = -0,6098 b* = 16,8123		a* = -0,4175 b* = 12,2980	6,2
P-SGB-P	L* = 99,6419 a* = -0,1578 b* = 16,8123		L* = 95,7782 a* = -0,3089 b* = 15,4538	4,3
SGA-P-SGA	L* = 88,9651 a* = 3,4597 b* = 21,4969		L* = 76,7475 a* = 2,7867 b* = 0,7387	24,1
SGB-P-SGB	L* = 94,1230 a* = 0,5378 b* = 19,1305		L* = 90,6303 a* = 0,1957 b* = 13,0171	7,0

De acordo com a Tabela 7, as amostras SGA, P e SGA-P-SGA foram aquelas que apresentaram diferenças elevadas de luminosidade (atribuído ao eixo L) e, um deslocamento razoável da região do vermelho para o verde (eixo a\*), acompanhada de uma notável mudança para região azul (no eixo b\*). Esta mudança nos valores das coordenadas reflete nas diferenças de cor mais expressivas dentro do conjunto de amostras, e portanto, apresentam uma diferença mais nítida de coloração, o que colabora para visualização e identificação. Observando as amostras P-SGA, SGB-P, P-SGB e SGA-P, essas não apresentam grandes distanciamentos na luminosidade e na região do eixo vermelho-verde, ou seja, eixos L e a\*, respectivamente, mas apresentam um  $\Delta E^*_{ab}$  apreciável, que é atribuído, majoritariamente, ao eixo b\* que representa o deslocamento do amarelo para o azul.

Os sensores SGB-P-SBG, P-SGA-P e P-SGB-P, apresentam as variações menos expressivas tanto no eixo de luminosidade (L\*), quanto nos eixos correlacionados às cores (a\* e b\*), o que se traduz numa mudança sutil de coloração. Isso acarreta valores de  $\Delta E^*_{ab}$  baixos quando comparados com os demais e uma dificuldade de observar uma mudança nítida de cor do sensor. E, finalmente, o sensor SGB apresenta as variações mais discretas dentre todos os sensores e, naturalmente, apresenta o menor valor de diferença de cor.

Os valores de  $\Delta E^*_{ab}$  representam uma distância euclidiana. Uma unidade de medida desse sistema representa, aproximadamente, 2,3 JND (do inglês *Just Noticeable Difference*, diferença levemente perceptível). Para tal, criou-se – através de análises verificadas estatisticamente – uma escala de percepção de um observador [72], conforme ilustrado no Esquema 13.

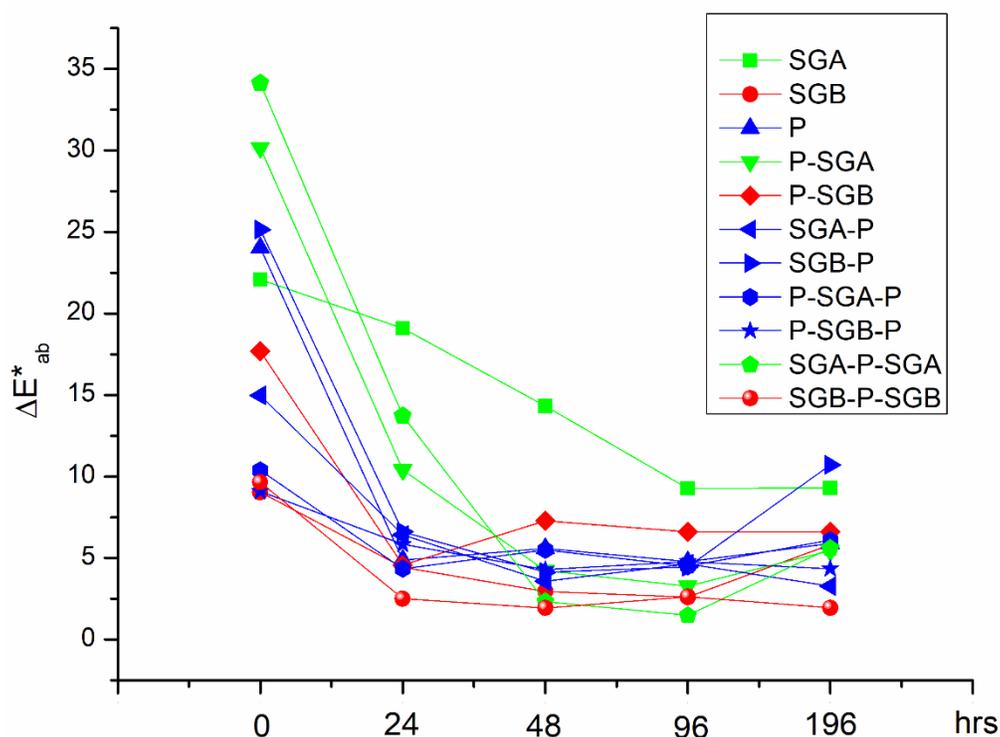
Faixa	Observação
$0 < \Delta E^*_{ab} < 1$	observador não nota diferença,
$1 < \Delta E^*_{ab} < 2$	apenas um observador experiente nota diferença,
$2 < \Delta E^*_{ab} < 3,5$	observador inexperiente percebe diferença,
$3,5 < \Delta E^*_{ab} < 5$	clara diferença na cor é notada,
$5 < \Delta E^*_{ab}$	observador percebe duas cores diferentes.

**Esquema 13:** Escala de percepção de um observador conforme os valores e  $\Delta E^*_{ab}$ , adaptado de (61).

Portanto, seguindo os valores de referência mencionados no Esquema 13, os sensores SGA, P, P-SGA, P-SGB, SGA-P, SGB-P, P-SGA-P, SGA-P-SGA e SGB-P-SGB possuem valores de  $\Delta E^*_{ab} < 5$ , onde um observador tem a percepção de duas cores diferentes. O dispositivo sensorial P-SGB-P possui valor de  $\Delta E^*_{ab}$  no intervalo de  $3,5 < \Delta E^*_{ab} < 5$  na qual é possível perceber uma clara diferença de cor e, por último, o sensor SGB encontra-se no intervalo  $1 < \Delta E^*_{ab} < 2$ , onde apenas um observador com experiência conseguiria notar alguma diferença de cor.

## 5.2. Teste de reversibilidade

Com finalidade de avaliar a reversibilidade dos sensores sintetizados, estes, após interagirem com o vapor de  $\text{NH}_3$ , repousaram expostos ao ar à temperatura ambiente. Os sistemas foram monitorados por 168 horas. Em intervalos de 24 e 48 horas, foram medidas as coordenadas de cor seguindo o método posteriormente citado. As diferenças foram medidas através de cada intervalo e comparadas com o controle (amostra antes da exposição ao gás amônia). A Figura 4 mostra as diferenças de cor em termos de  $\Delta E^*_{ab}$  através do intervalo de tempo de uma semana (168 horas).



**Figura 4:** Monitoramento da diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ) ao longo de uma semana expressa em horas. As colorações das linhas indicam o tipo de rota empregada em cada sensor: verde refere-se à sol-gel rota ácida, vermelho à sol-gel rota básica e azul à polimerização.

Na Figura 4, pode-se notar que, apesar de uma flutuação, os sensores estão mais propensos à reversibilidade nas primeiras 24 horas. Com exceção da amostra SGA que manteve mais estável sua coloração ao longo do tempo, todas demais apresentaram grande variação no espaço de tempo de um dia. Com base nestes dados, foram resumidos na Tabela 8: os dados juntamente com os coeficientes angulares ( $\alpha$ ), calculados através das equações lineares entre os pontos de controle e a diferença em 24 horas de cada sensor.

**Tabela 8:** Tabela com os valores de diferença de cor, obtidos pela Equação 2 de controle e após o período de 24 horas; e o coeficiente angular extraído da reta formada entre os dois valores mencionados.

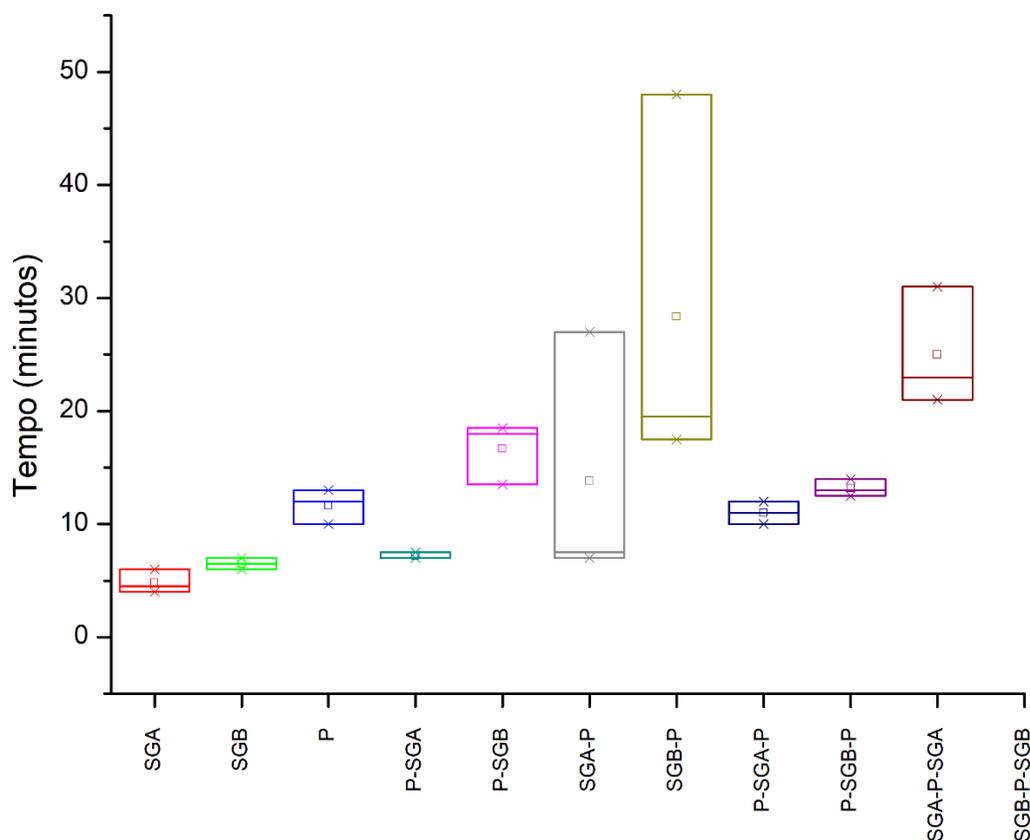
	$\Delta E^*_{ab}$ (dif. Cor total)	$\Delta E^*_{ab}$ (dif. Cor, 24 hrs)	$\alpha$ (24 hrs)
SGA	27,7	24,2	-3,5
SGB	1,4	3,7	2,3
P	21,0	3,3	-17,6
P-SGA	18,4	2,5	-15,9
P-SGB	12,5	1,4	-11,1
SGA-P	11,2	2,7	-8,5
SGB-P	15,2	6,6	-8,6
P-SGA-P	6,2	1,2	-4,9
.P-SGB-P	4,3	1,7	-2,6
SGA-P-SGA	24,1	3,5	-20,5
SGB-P-SGB	7,0	0,4	-6,6

De acordo com a Tabela 8, os coeficientes angulares destas retas representam a taxa de reversibilidade de cada sensor. Os sensores P-SGB-P e SGA apresentaram os coeficientes com menor declividade, seguidos dos sensores P-SGA-P, SGB-P-SGB, SGA-P e SGB-P. O comportamento de uma declividade baixa se traduz na manutenção da cor, neste caso, a cor referente ao indicador no estado básico. Os sensores P-SGB, P-SGA, P e SGA-P-SGA obtiveram as maiores taxas de declividade, ou seja, em 24 horas esses voltam a ter cor semelhante ao original, embora, conforme mencionado na literatura [72], o valor da diferença

de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ) seja maior que 1, portanto, essa diferença ainda apresenta tonalidades notáveis ao olho humano. Os sensores P, P-SGA e SGA-P encontram-se no intervalo  $2 < \Delta E^*_{ab} < 3,5$  no qual um observador inexperiente consegue notar diferença na cor dos sensores. Já os sensores P-SGB, P-SGA-P e P-SGB-P encontram-se no intervalo entre  $1 < \Delta E^*_{ab} < 2$ . Os sensores SGA e SGB-P foram os únicos a apresentar valor de  $\Delta E^*_{ab} < 5$  após as 24 horas de exposição, ou seja, após o período ainda é possível notar duas cores diferentes. O sensor SGB apresenta uma declividade positiva, isso é, apresentou mudança de cor ao invés de retornar a cor original. Este fato pode ser atribuído à umidade da amostra. Este sensor pode ser mais higroscópico e pode ter retido o vapor de amônia ao invés de expulsá-lo como os demais. Por isso apresenta essa taxa de declividade anômala. Além disso, o valor  $\Delta E^*_{ab}$  aumentou em comparação ao estudo anterior, com valor de 3,701 – valor pertencente ao intervalo de  $3,5 < \Delta E^*_{ab} < 5$  onde uma clara mudança de cor é notável. Do conjunto de amostras, apenas o sensor SGB-P-SGB obteve o valor no intervalo de  $0 < \Delta E^*_{ab} < 1$   $\Delta E^*_{ab}$  e, portanto, não possível observar nenhuma mudança de cor, sugerindo que este sensor voltou à coloração original (cor de controle).

### 5.3. Tempo de Resposta

Um parâmetro importante para dispositivos sensoriais é o tempo de resposta, ou seja, a velocidade que estes respondem à interação. Para avaliar o tempo de resposta dos sensores sintetizados, estes foram dispostos em um tubo de vidro que contém uma superfície porosa que permite a permeabilidade de um gás. O resultado das medidas realizadas com todos os onze sensores está resumido na Figura 5.



**Figura 5:** Diagrama de caixas, onde o quadrado inserido dentro dos retângulos representam a mediana, os retângulos são quartis superiores e inferiores que representam a variação de cada amostra, e os x refletem os limites superiores e inferiores. Não foi constatado a presença de nenhum *outlier*.

De acordo com a Figura 5, nos diagramas de caixa, observam-se que os sensores SGA, SGB e P-SGA obtiveram as respostas mais rápidas, com valor médio (em minutos) de 00:04:50; 00:06:28 e 00:07:06, respectivamente, seguido dos dispositivos P-SGA-P com a resposta média de 10 minutos e 57 segundos, P com 00:11:50, P-SGB-P com 00:13:10, SGA-P 00:13:50 e P-SGB com 15 minutos e quarenta e cinco segundos. Finalmente, os sensores que apresentam resposta mais lenta em frente ao vapor de amônia foram: SGA-P-SGA, SGB-P-SGB e SGB-P, apresentando as respectivas médias de 00:22:53, 00:24:50 e 00:28:15.

Com exceção do último sensor (SGB-P-SGB), os dois sensores que exibiram as piores respostas, também exibiram as maiores variações, principalmente o sensor SGB-P. Esse apresentou resposta de aproximadamente de 17 minutos e 19 minutos em duas das três avaliações ao longo do experimento. Na terceira, apresentou tempo de resposta aos 48

minutos de exposição, o que acabou afetando seu desvio padrão, conforme resume a Tabela 9. Análogo ao caso descrito, o dispositivo SGA-P teve o mesmo comportamento: em sua última análise apresentou tempo de resposta de 27 minutos, enquanto as demais sofreram completa alteração em aproximadamente 7 minutos, conferindo-lhe a segunda maior variação dentro do quadro de análise.

**Tabela 9:** Valores das respostas dos sensores em frente ao vapor NH<sub>3</sub>.

	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{\text{médio}}$	$\sigma$
1A	00:04:30	00:04:00	00:06:00	00:04:50	00:01:02
1B	00:07:00	00:06:00	00:06:23	00:06:28	00:00:30
2	00:13:00	00:12:30	00:10:00	00:11:50	00:01:36
3A	00:07:00	00:07:28	00:06:50	00:07:06	00:00:20
3B	00:18:00	00:13:30	00:18:00	00:15:45	00:03:11
4A	00:07:00	00:07:30	00:27:00	00:13:50	00:11:24
4B	00:19:30	00:17:15	00:48:00	00:28:15	00:17:08
5A	00:11:00	00:10:00	00:11:50	00:10:57	00:00:55
5B	00:12:30	00:14:00	00:13:00	00:13:10	00:00:46
6A	00:21:00	00:31:00	00:22:30	00:24:50	00:05:24
6B	00:22:00	00:22:40	00:24:00	00:22:53	00:01:01

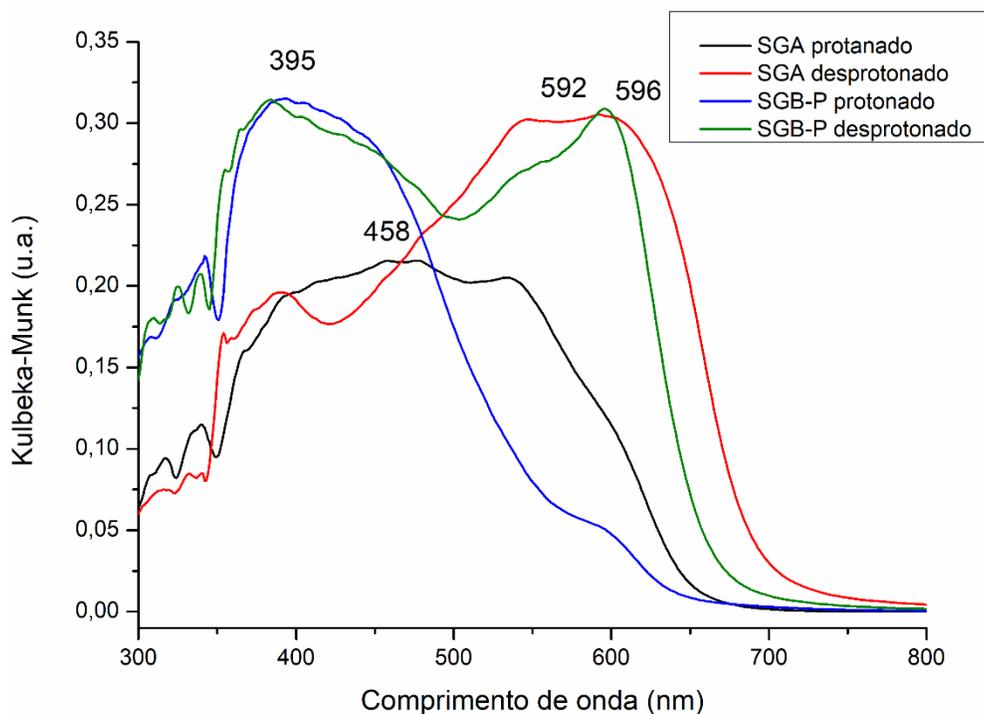
Excluindo o sensor SGA-P-SGA, que teve um desvio padrão de cinco minutos e vinte e quatro segundos, os demais sensores não apresentaram grandes variações, quase todos apresentando uma variação de um minuto ou menos. As grandes variações apresentadas pelas amostras SGA-P, SGB-P e SGA-P-SGA podem ser atribuídas a alguns fatores, tais como possível umidade na amostra, como já mencionando anteriormente na amostra SGB durante a avaliação da reversibilidade dos sensores. A umidade é um dos parâmetros que pode modificar e interferir nas interações entre o vapor e o indicador incorporado em cada sensor, podendo assim, retardar as mudanças de coloração e apresentar tempos de mudança muito maiores que os demais. Outro parâmetro que deve ser levado em consideração é a permeabilidade do vidro poroso. Neste estudo, o vapor de amônia ultrapassa uma barreira de vidro permeável que entra em contato com amostra em avaliação. É possível que resquícios dos ensaios anteriores possam ter penetrado nos sulcos deste material poroso (efeito de

memória) e, assim, dificultando a difusão do gás através do material até os sensores. Além disso, esse material é suscetível a reter umidade durante a lavagem, embora após todas as lavagens, o material permaneça pelo menos 30 minutos na estufa a 100°C. Essa umidade poderia prolongar o tempo que o gás leva para entrar em contato com os sensores, refletindo assim no maior tempo para as mudanças apresentados pelos três sensores citados.

## **5.4. Caracterização Estrutural**

### **5.4.1. Resultados da análise Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-vis**

Ao entrar em contato com o vapor de amônia, conforme anteriormente mencionado, os sensores mudam sua coloração em resposta ao meio alcalino. Essa mudança na estrutura do indicador tem reflexo no seu comprimento de absorção máxima no espectro de DRS UV-Vis: o indicador púrpura de bromocresol tem absorbância máxima de 390 nm quando sua estrutura está protonada (ácida) e 592 nm na sua forma desprotonada. A espectroscopia de refletância difusa auxilia na caracterização dos sensores, uma vez que as matrizes exercem interação de formas distintas com indicador. Portanto, espera-se que haja alguma alteração na estrutura do mesmo o que se manifesta nos comprimentos de absorção máxima do mesmo.



**Figura 6:** Espectros de DRS das amostras SGA e SGB-P com os comprimentos de onda máximos para suas formas ácida e básica.

Conforme ilustrado na Figura 6, o indicador interagiu de modo distinto, de acordo com a natureza do sensor. Por exemplo, o comprimento de onda com absorção máxima no estado ácido do indicador é de 458 nm para o SGA e de 395 nm para o SGB-P. Quando compararmos com o valor de referência de 390 nm para a máxima absorção do indicador no estado protonado, a interação com sílica no sensor SGA gera um efeito batocrômico, ou seja, há o deslocamento para o vermelho (deslocamento para comprimento de ondas maiores). Ao analisar o sensor SGB-P, o efeito contrário ocorre: há deslocamento para o azul, comprimento de onda menores – denominado de efeito hipsocrômico. Contudo, para ambos os sensores, o deslocamento para o indicador na forma básica (desprotonado) foi mínimo em direção a comprimentos de onda maiores, em relação ao valor de referência de 592 nm. Os valores dos comprimentos de absorção máxima para cada sensor, em ambos os estados (protonado e desprotonado), assim como os deslocamentos em relação aos valores de referência para cada estrutura estão resumidos na Tabela 10.

**Tabela 10:** Comprimento de onda máximo do indicador púrpura de bromocresol incorporado nos onze sensores nas formas ácidas e básicas. Os valores da variação dos comprimentos de onda máximos foram gerados levando os valores obtidos por DRS Uv-vis: 390 nm para forma ácida e 592 nm para o estado básico do indicador livre.

	$\lambda$ protonado (nm)	$\lambda$ desprotonado (nm)	$\Delta\lambda$ protonado (nm)	$\Delta\lambda$ desprotonado (nm)
SGA	458	592	-68	-1
SGB	390	605	0	-13
P	408	593	-18	-1
P-SGA	473	599	-83	-7
P-SGB	385	598	5	-6
SGA-P	458	595	-68	-3
SGB-P	395	596	-5	-4
P-SGA-P	377	592	13	0
P-SGB-P	376	598	14	-6
SGA-P-SGA	450	601	-60	-9
SGB-P-SGB	384	595	6	-3

De acordo com a Tabela 10, os valores obtidos, mediante a subtração do valor de referência com o aferido para cada sensor, para  $\Delta\lambda$  protonado e  $\Delta\lambda$  desprotonado revelam o tipo de efeito manifestado da interação do indicador púrpura de bromocresol e as matrizes dos onze sensores. Valores positivos revelam um deslocamento para comprimento de ondas menores (um deslocamento para o azul), enquanto os valores negativos sugerem um deslocamento para o vermelho (para comprimentos de onda maiores). Portanto, para além do sensor já referido, SGA, os sensores P-SGA, SGA-P e SGA-P-SGA também apresentaram efeito batocrômico nos comprimentos de onda referentes ao estado protonado do indicador. Os demais sensores apresentaram efeito hipsocrômico neste mesmo estado do indicador. Analisando os valores para o estado desprotonado do indicador, nota-se o que os

deslocamentos são muito menores quando comparado ao estado ácido do indicador e sofrem, de maneira unanime, o efeito batocrômico. Vale notar, contudo, conforme o gráfico na Figura 6, que os sensores – apesar de ser submetidos à forma totalmente protonada utilizando vapor de HCl e desprotonada, utilizando vapor de amônia; ainda contêm população com ambas as formas dos indicador (protonado e desprotonado). Podendo assim interferir nos efeitos mencionados. Os gráficos de DRS para o indicador puro em ambos os estado de protonação, assim como para os demais sensores se encontram na seção de anexos.

#### **5.4.2. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

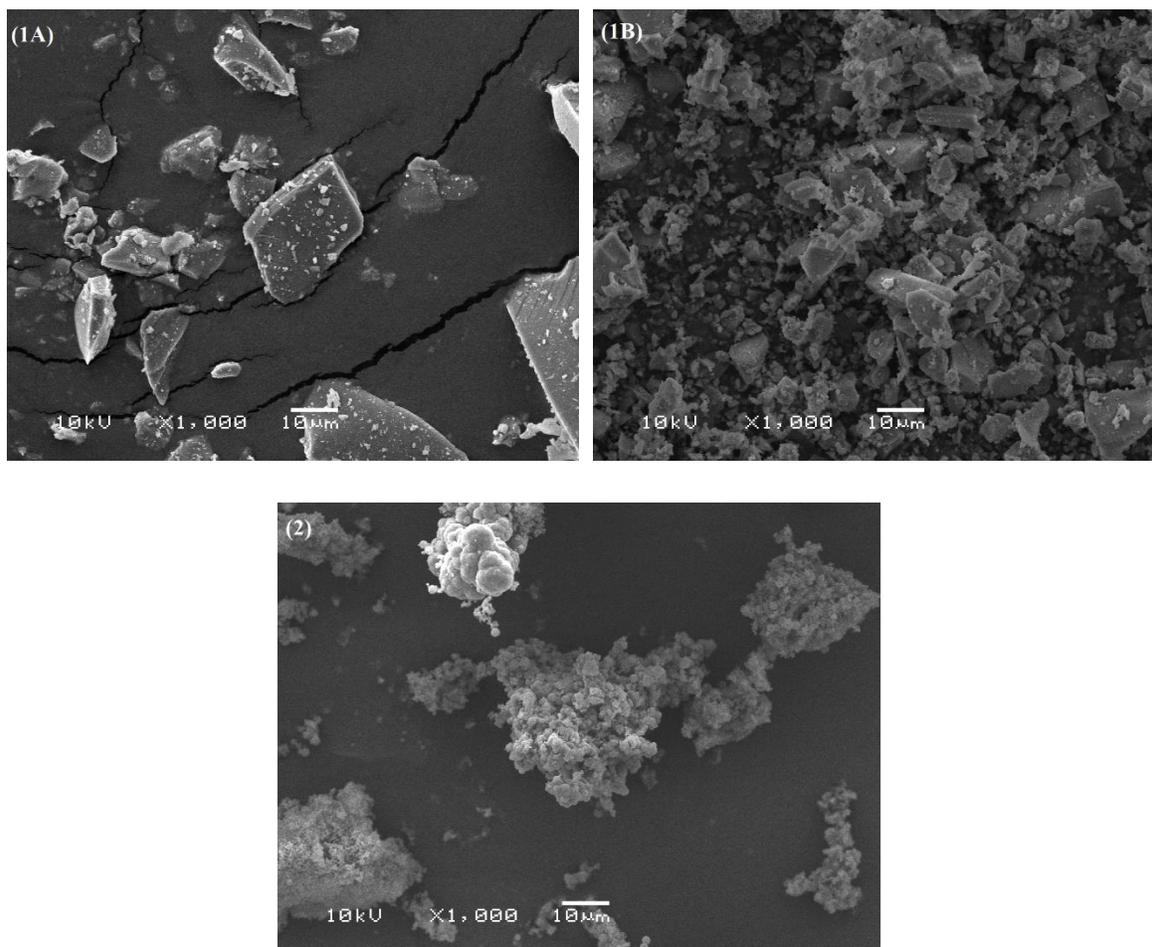
A espectroscopia de infravermelho não revelou nenhum sinal associado ao indicador púrpura de bromocresol, apenas as bandas referentes às matrizes as quais esse indicador foi encapsulado. A quantidade de indicador que está presente nos sensores é aproximadamente de 3% em massa. A técnica de FTIR não é uma técnica muito sensível, precisando de um valor mássico de no mínimo de 5% para detecção nesta análise. Portanto, após uma sondagem inicial com as amostras 1A e 2 percebeu-se que nenhuma informação relevante se obter-se-ia através desta técnica.

### **5.5. Caracterização Morfológica**

#### **5.5.1. Microscopia de Varredura Eletrônica (SEM)**

A fim de avaliar a morfologia de cada sensor, foi utilizada a microscopia de varredura eletrônica (SEM). Como todas as rotas, com exceção da rota dois, variam entre a catálise ácida e básica, os sensores foram comparados aos pares. Na Figura 7, os sensores SGA e SGB são comparados lado-a-lado na mesma magnitude de ampliação ( $\times 1000$ ), e fica perceptível as diferenças morfológicas entre dois sensores. Sensor obtido pela rota sol-gel catalisada por ácido revela uma tendência de formar grandes aglomerados homogêneos e

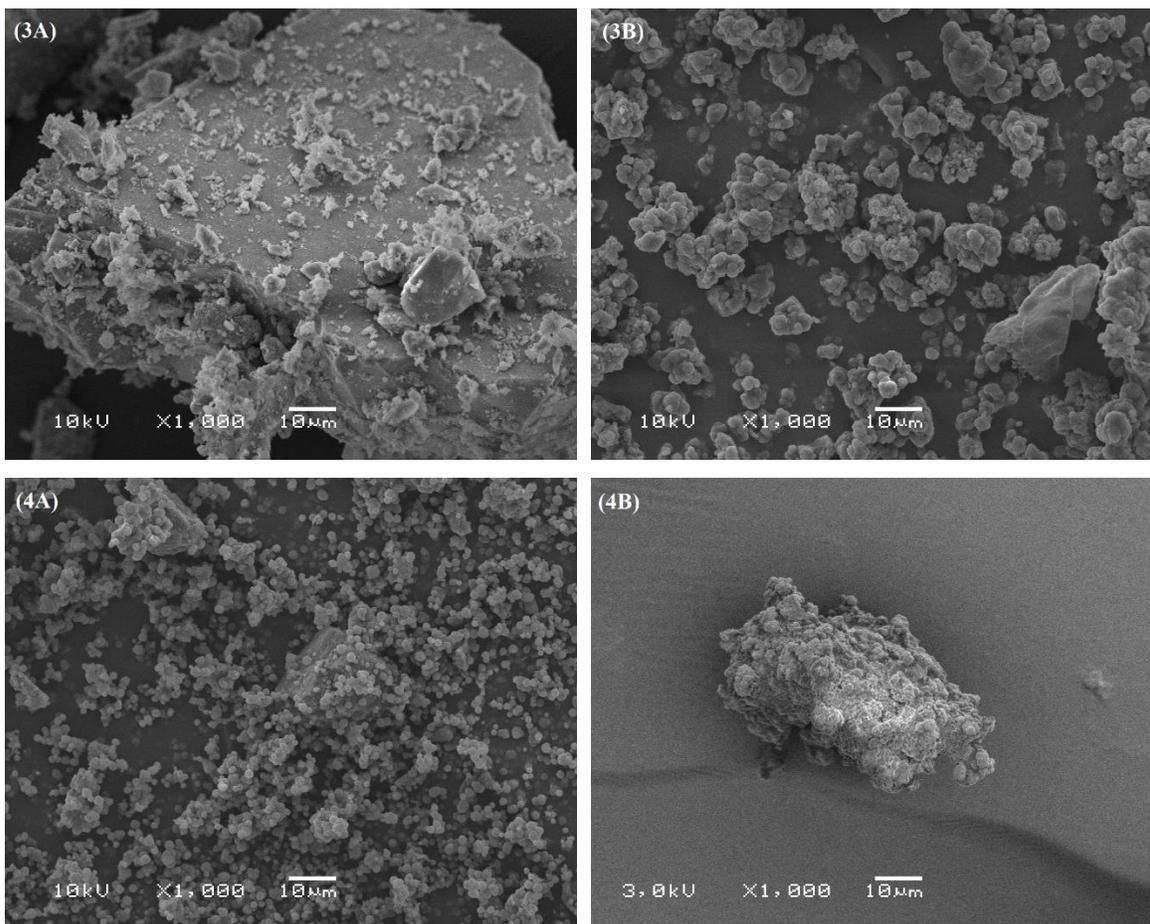
centralizados; ao passo que na rota alcalina mostra-se o contrário: maior dispersão dos blocos de sílica, bastante fragmentados e menores que seu análogo ácido.



**Figura 7:** Imagens de SEM dos sensores SGA (1A) à esquerda e do sensor SGB (1B) na imagem à direita. Abaixo, no centro, o sensor (P) sintetizado pela rota 2.

Em comparação aos antecessores, o sensor denominado P, é sintetizado a partir da polimerização dos monômeros MAA e TMPTMA e, apresenta morfologia única: glomerados ainda maiores que o sensor SGA, contudo formado de pequenas partículas esféricas. Ao compararmos as rotas que alternam entre as matrizes de sílica e polímero (Figura 8) existem quatro cenários diferentes. O sensor P-SGA, apresenta uma estrutura esperada com

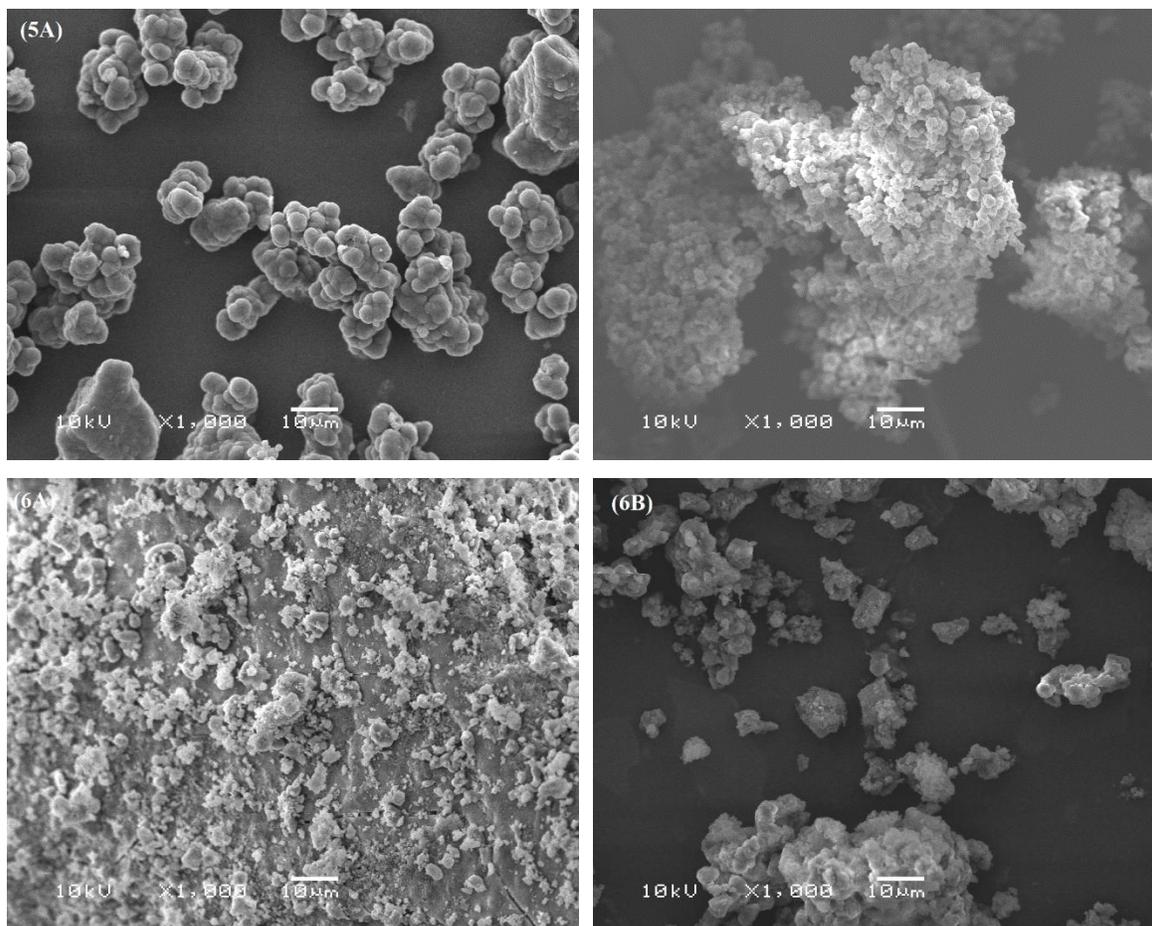
características similares ao sensor SGA - com aglomerados grandes e homogêneos – porém, com maiores dimensões uma vez que este contém polímero no interior da sílica ao invés de apenas o indicador.



**Figura 8:** Imagens de SEM dos sensores P-SGA (3A) à esquerda superior, P-SGB (3B) à direita superior e SGA-P (4A) e SGB-P (4B) nas imagens inferiores a esquerda e a direita, respectivamente.

Seu análogo alcalino, o sensor P-SGB revelou morfologia inesperada. Ao invés de aglomerados largos, esse segue em linha com a rota sol-gel alcalina com maior dispersão e blocos de sílica menores. Logo, era de se esperar comportamento similar aos sensores SGA e SGB apenas com partículas maiores, pois, novamente, estas sílicas revestem a matriz polimérica. Contudo, este sensor aparenta dispor de grande quantidade de polímero no

exterior das partículas. Propriedade atípica, o que sugere que pode ter havido a expulsão da matriz polimérica nesta rota.



**Figura 9:** Imagens de SEM dos sensores P-SGA-P (5A) à esquerda superior, P-SGB-P (5B) à direita superior e SGA-P-SGA (6A) e SGB-P-SGB (6B) nas imagens inferiores à esquerda e à direita, respectivamente.

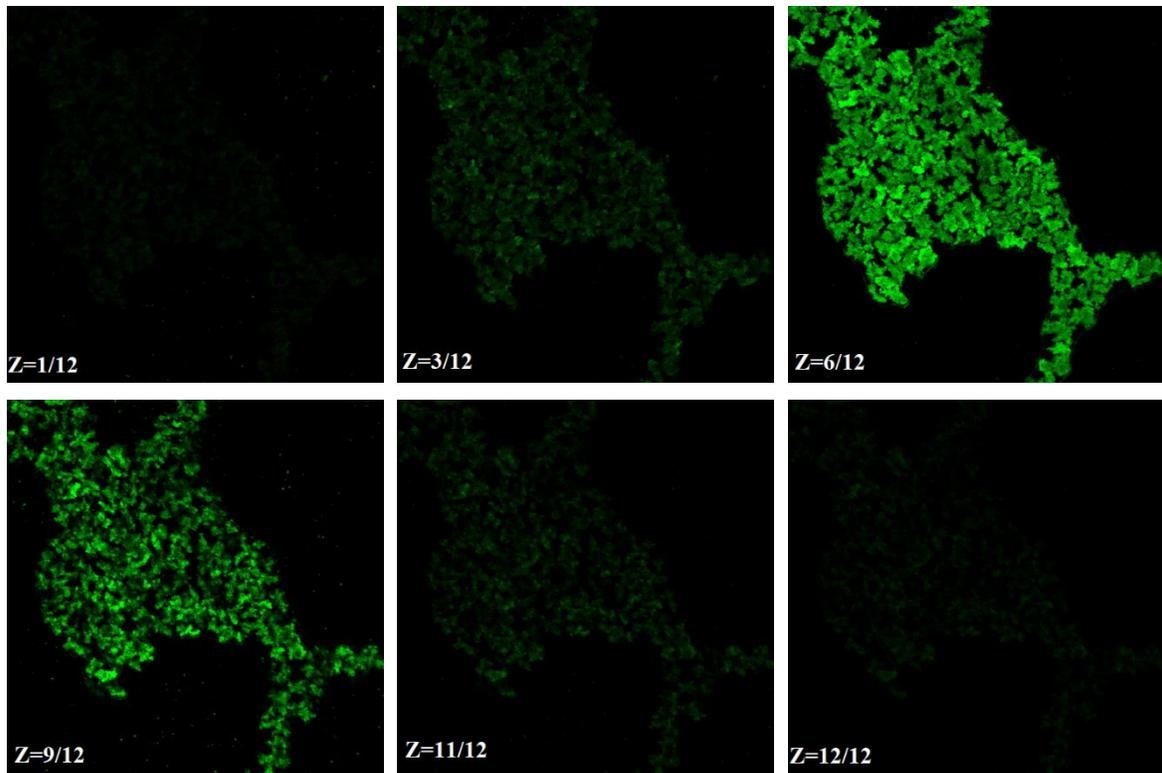
Já os sensores SGA-P e SGB-P *Figura 8*, têm as características esperadas, uma vez que elas dispõem a matriz polimérica no exterior das partículas, condizentes com as rotas utilizadas cuja polimerização é a última etapa. Vale ressaltar que as partículas poliméricas no dispositivo SGB-P apresentam dimensões menores quando comparados com as partículas do sensor SGA-P. Este último sensor se comportou como isolante, não distribuindo a carga ao

longo de toda a amostra prejudicando a resolução das imagens obtidas. Por este efeito, foi preciso mudar a voltagem aplicada durante a análise para este sensor, como está registrado nas legendas das imagens.

Por fim, os quatro últimas sensores P-SGA-P, P-SGB-P, SGA-P-SGA e SGB-P-SGB estão representadas na Figura 9. À primeira vista, nota-se que estas são as rotas as quais as partículas possuem maior tamanho, o que é esperado, visto que nas rotas 5 há duas etapas de polimerização e uma de sol-gel e nas rotas 6 duas de sol-gel e uma de polimerização. Analisando os sensores P-SGA-P e P-SGB-P, são bastante marcantes as diferenças: enquanto o sensor P-SGA-P mostra grandes aglomerados esféricos, o sensor P-SGB-P reforça a tendência de todas as rotas básicas em formar partículas de menores dimensões, mas, diferentemente das sílicas, estes formam longos aglomerados de partículas pequenas, similares ao sensor SGB-P. Corroborando com as implicações causadas pela catálise ácida e básica, as duas últimas rotas demonstram esse efeito muito claramente. O sensor SGA-P-SGA (Figura 9) mostra um grande bloco de sílica ao fundo onde, na superfície, encontram-se pequenas partículas de polímero e sílica menores. Em contraste, no sensor SGB-P-SGB são observados aglomerados menores e, assim como sugerido para o caso do sensor P-SGB, a matriz polimérica parece se encontrar na superfície do sensor. Reforçando a hipótese de que em rotas de sol básicas, que tendem a formar partículas menores, há aparentemente uma expulsão da matriz polimérica para a superfície da sílica.

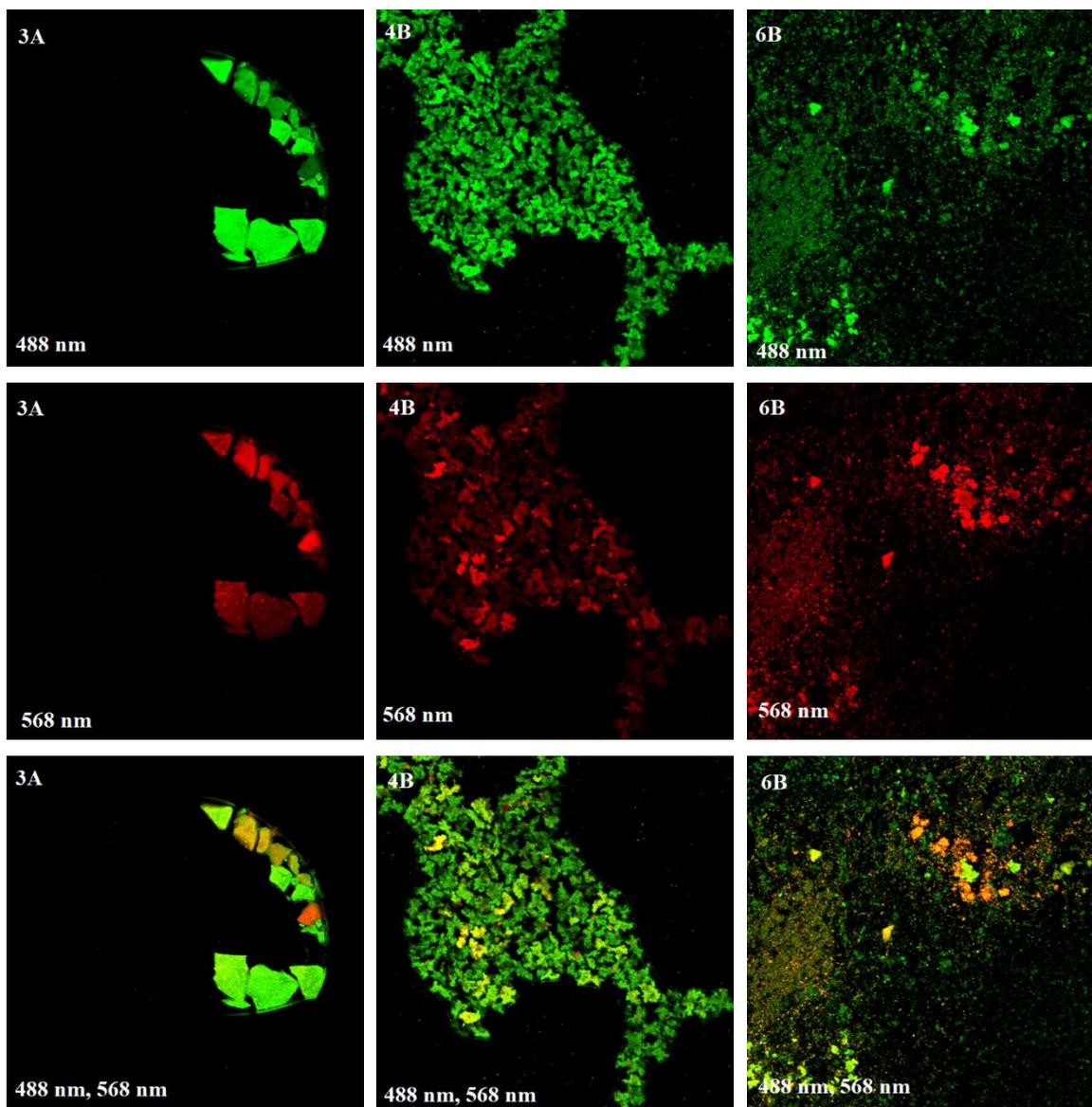
### **5.5.2. Microscopia confocal de varredura à *laser***

Com a finalidade de avaliar como o indicador está distribuído nos sensores encapsulados, foi realizada a microscopia confocal de varredura à *laser*. Essa técnica permite a obtenção de imagens através de cortes ópticos, fornecendo a avaliação da estrutura das amostras e, neste caso, a dispersão do indicador como ilustrado na Figura 10. Estes cortes ópticos fazem secções ao longo da amostra em estudo. Neste equipamento, as secções foram realizadas ao longo do eixo z. Nesta técnica utiliza-se um *laser* o qual é capaz de excitar, caso o analito seja fluorescente, em comprimentos de onda específicos e o aparelho detecta, então, os fótons emitidos pela amostra em um comprimento de onda maior.



**Figura 10:** Imagens obtidas através da microscopia confocal de varredura à *laser* para amostra SGB-P. A técnica de confocal permite o seccionamento ao longo de um eixo, neste caso o eixo z foi dividido em 12 secções ao longo da amostra.

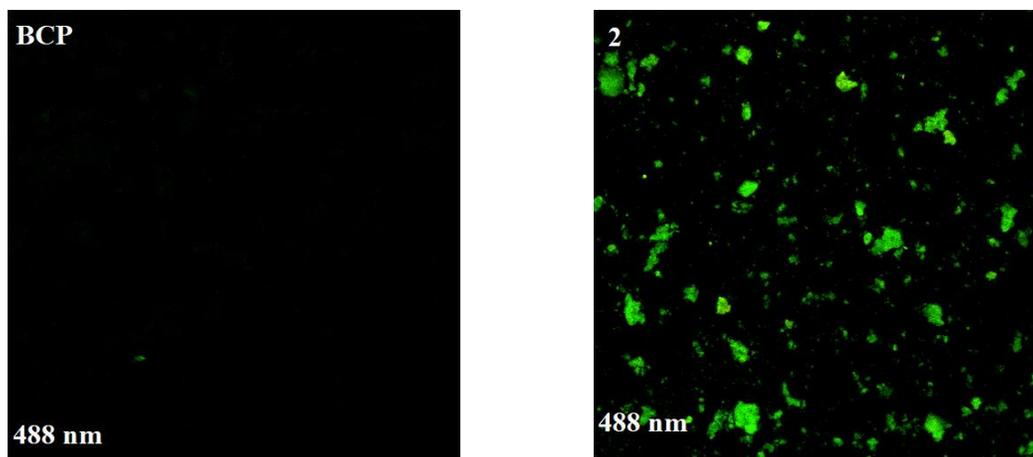
Na Figura 10, a amostra SGB-P é utilizada como exemplo. O indicador púrpura de bromocresol é um fluoróforo. Neste caso está emitindo na faixa do verde, quando excitado no comprimento de onda de 488 nm. O número de secções realizadas ao longo da varredura desta amostra foi de 12 secções ao longo do eixo z.



**Figura 11:** Imagens obtidas pela microscopia confocal das amostras P-SGA (3A) à esquerda, no centro a amostra SGB-P (4B) e à direita amostra SGA-P-SGA (6A) – registradas com diferentes comprimentos de onda, 488 nm na coluna superior, na coluna central o comprimento de onda de 568 nm e ambos comprimentos na coluna inferior.

Na Figura 10, nota-se que a fluorescência possui maior intensidade nas secções médias, entre as secções 6 e 9, refletindo que nestas secções, as quais se encontra no meio do sensor analisado, há maior concentração do indicador, ao passo que nos dois extremos do eixo há pouca luminescência, ou seja, sugere que a concentração do indicador na superfície

do sensor é pequena. No caso de indicadores de pH, como no caso do indicador em estudo, estes podem ter diferentes estruturas de acordo com o pH, como as estruturas ácidas e básicas como já referido no estudo de DRS; ambas estruturas têm valores distintos de excitação e, conseqüentemente, de emissão. Logo, a emissão da estrutura ácida (protonada) do indicador emite na faixa do verde, no comprimento de onda de 488 nm. Sua estrutura análoga básica (desprotonada) tem excitação no comprimento de onda de 568 nm, emitindo na faixa do vermelho, como ilustra a Figura 11, permitindo assim, identificar a coexistência de ambas estruturas dentro dos sensores.



**Figura 12:** Comparação entre a fluorescência do indicador púrpura de bromocresol (BCP) livre, à esquerda e o sensor P (2), à direita, no comprimento de 488 nm.

O indicador púrpura apresenta luminescência muito fraca ou inexistente, por vezes, quando em seu estado livre. Contudo, ao interagir com as matrizes, a fluorescência se intensificou, fenômeno já explorado em outras áreas como na determinação de proteínas [73]. Como demonstra a Figura 12, o indicador púrpura de bromocresol livre não apresentou fluorescência quando excitado e nenhum comprimento de onda disponível no equipamento, enquanto em todos os sensores apresentaram luminescência em ambos os comprimentos: 488 nm e 568nm.

### 5.5.3. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

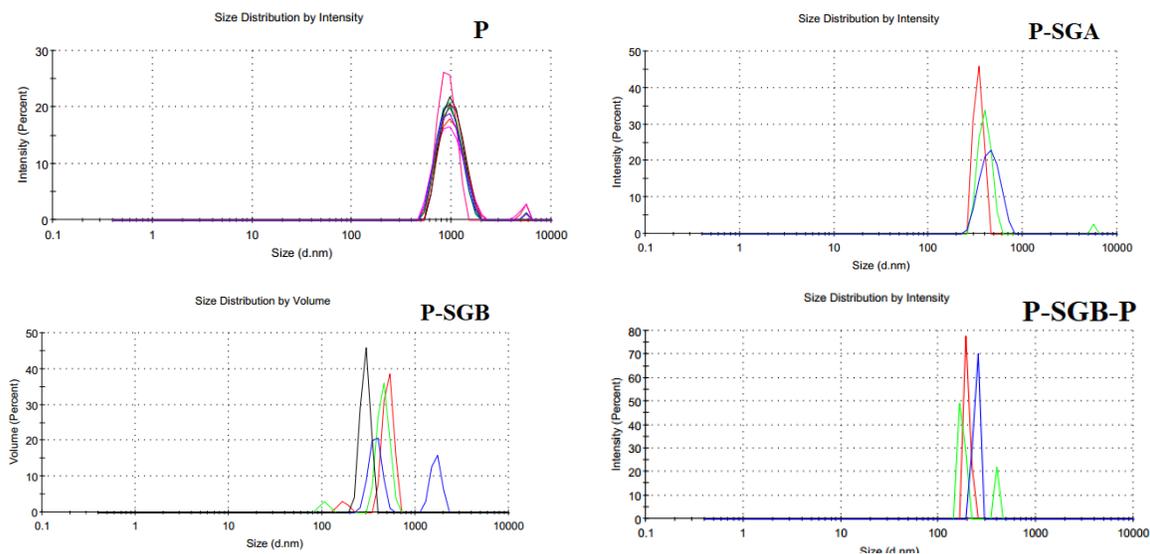
A técnica de espalhamento dinâmico de luz é uma importante ferramenta para a determinação dos diâmetros de partículas em suspensão em uma solução. As partículas na solução não se encontram estáticas, mas em constante movimento no meio líquido – o qual é denominado de movimento *Browniano* [74]. Idealmente, o analito precisa estar diluído o máximo possível. Entretanto, essa baixa concentração precisa ser o suficiente para espalhar o máximo a luz em todas as direções para minimizar erros. Neste estudo, foi utilizado etanol como solvente, eleito pela boa solubilidade do indicador e dissolver poliacrilatos. Contudo, o polímero desenvolvido neste trabalho apresenta bastante reticulação, o que dificulta, quase impossibilitando, a solubilidade – o fenômeno que ocorre é o de inchamento do polímero em meio ao solvente. Os valores dos diâmetros determinados pelo espalhamento de luz dinâmica estão resumidos na Tabela 11.

**Tabela 11:** Valores do diâmetro médio, em nanômetros, de cada sensor medidas através da técnicas de espalhamento dinâmico de luz utilizando etanol como solvente.

	<b>d (nm)</b>
SGA	732,2
SGB	490,1
P	987,0
P-SGA	659,6
P-SGB	852,8
SGA-P	1376
SGB-P	302,3
P-SGA-P	583,5
P-SGB-P	619,6
SGA-P-SGA	1709
SGB-P-SGB	2619

De acordo com a Tabela 11, os valores refletem a organização revelada pelas imagens da microscopia de varredura eletrônica, a qual sugere partículas maiores para os silicatos produzidos pela rota 1A (SGA), enquanto na 1B (SGB) as partículas de sílica são mais dispersas e de menor dimensão. Nos polímeros da rota 2 (P), as partículas de pequenas dimensões revelam tendências de agregação, justificando o aumento considerável do diâmetro em relação aos dois sensores mencionados. Ao intercalar as matrizes de sílica e polímero, esse aumento é notado, principalmente nas rotas básicas. Entretanto, os resultados reportados pelo equipamento de DLS não se mostram satisfatórios, pois nem o polímero, nem o silicato são solúveis: a concentração apesar de baixa (abaixo de 1 mg/mL) não foi adequada e o fato de as amostras mostrarem absorvância agregam erros aos dados. Portanto, apesar dos valores não serem representativos, eles ainda apresentam uma tendência – de forma qualitativa – de um aumento do diâmetro das partículas conforme a sucessão de matrizes aderidas aos sensores.

Outro aspecto interessante desta técnica é a capacidade de distinguir possíveis populações diferentes de acordo com o diâmetro. Conforme ilustrado na Figura 13, intensidade do espalhamento em função do tamanho das partículas, observa-se diversos picos, cada um refletindo uma população de diferentes tamanhos.



**Figura 13:** Gráficos de DLS para os sensores P, P-SGA, P-SGB e P-SGB-P da intensidade do espalhamento em função dos tamanhos das partículas.

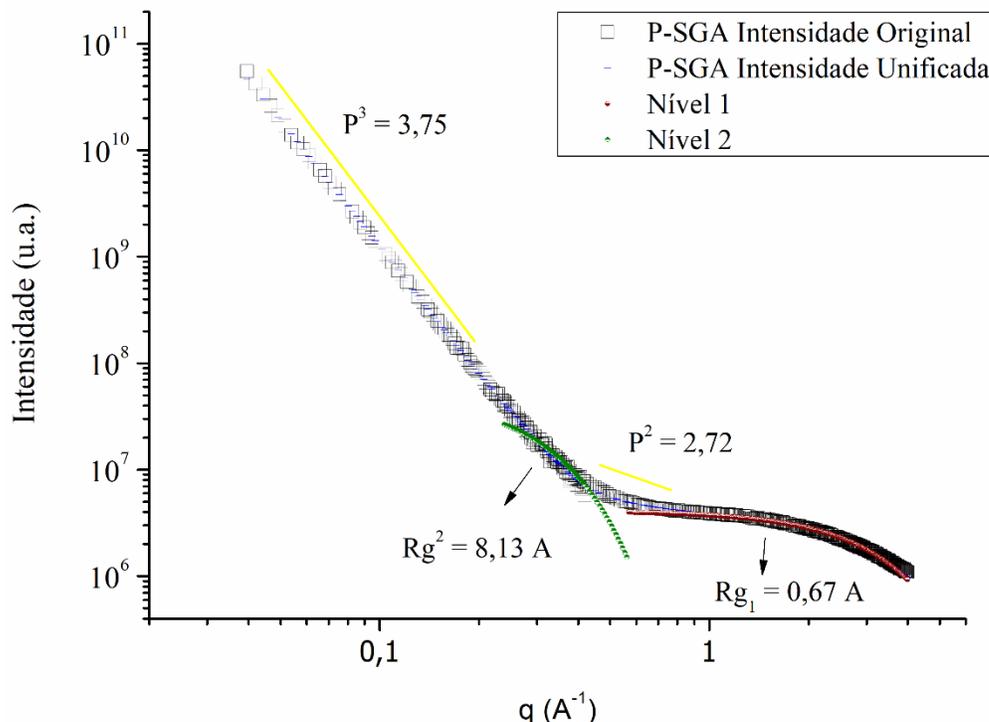
Analisando os exemplos da Figura 13, o sensor P apresenta dois picos, um com maior intensidade e outro menor, sugerindo que há diferentes tamanhos de partículas, levando em consideração que este sensor é essencialmente polimérico, sugere tamanhos de cadeias diferentes (distribuição bimodal). No sensor P-SGA os picos parecem homogêneos, sugerindo apenas uma população. Contudo, ao alternar entre as matrizes poliméricas e de sílica, há o surgimento de diversos picos com maiores intensidades. Como nos exemplos dos sensores P-SGB e P-SGB-P, e de modo geral, este comportamento é apresentado pelos sensores no qual as matrizes são intercaladas.

Apoiando-se nas imagens de microscopia de varredura eletrônica, as rotas com sol-gel catalisada por base apresentam partículas de diversas dimensões – tanto para as partículas de sílica, quanto de polímero. Esses resultados sugerem, que a polimerização ocorra não apenas em volta das partículas de sílica – e vice-versa. Sendo assim, estes dados indicam a possibilidade de domínios de sílicas e de polímeros no composto híbrido em um determinado sensor.

## **5.6. Caracterização Textural**

### **5.6.1. Espalhamento de Raio X a Baixo Ângulo (SAXS)**

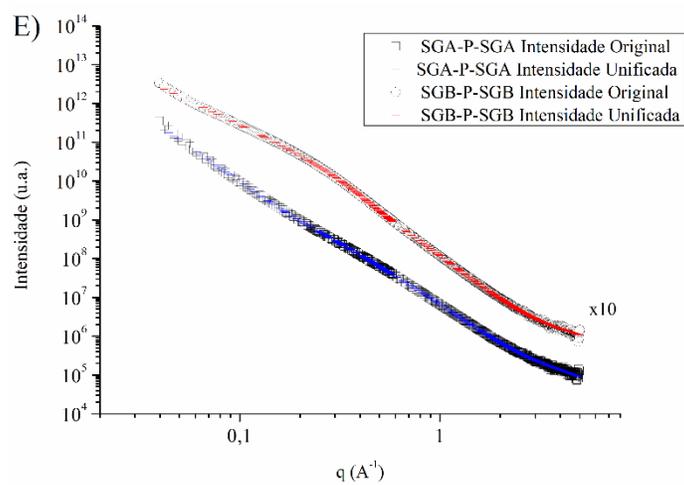
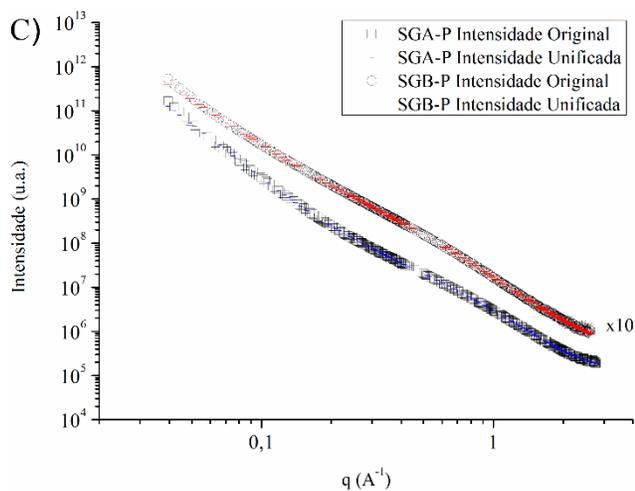
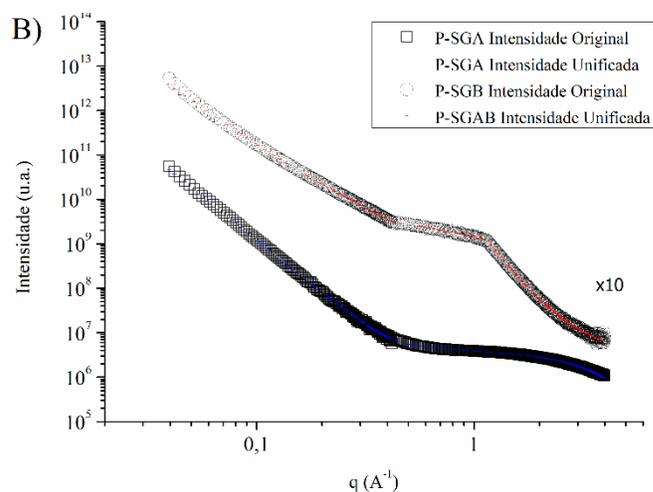
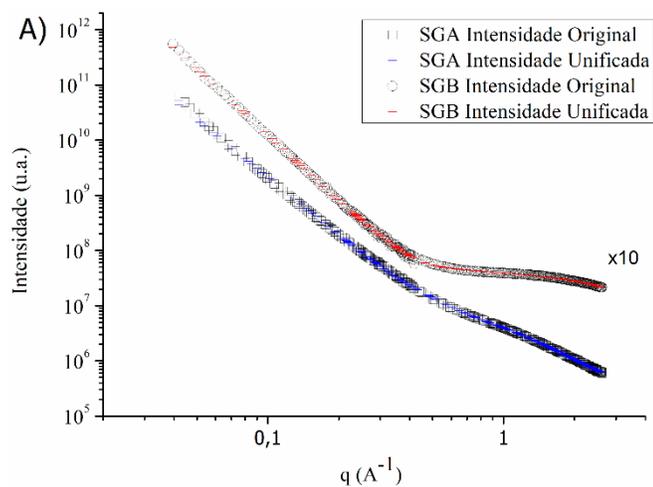
A técnica de espalhamento de Raios X de baixo ângulo (SAXS) permite elucidar o crescimento e organização das partículas fractais dos materiais com dimensões entre 1 e 100 nm. As curvas de SAXS são geradas a partir da intensidade do espalhamento gerado em contato em cada material. A curva de cada material revela uma estrutura formada por diferentes níveis de organização que é constituída pelas regiões de Guinier e pela lei de potência a partir da inclinação de Porod. A organização multi-hierárquica dos sensores, os raios de giro ( $R_g$ ) dos *clusters*, os raios das partículas ( $R_p$ ), as estruturas fractais ( $P^2$  e  $P^3$ ), bem como suas formas – foram investigadas através do ajuste Unificado. A Figura 14 apresenta a curva de SAXS resultante do espalhamento da amostra 3A.

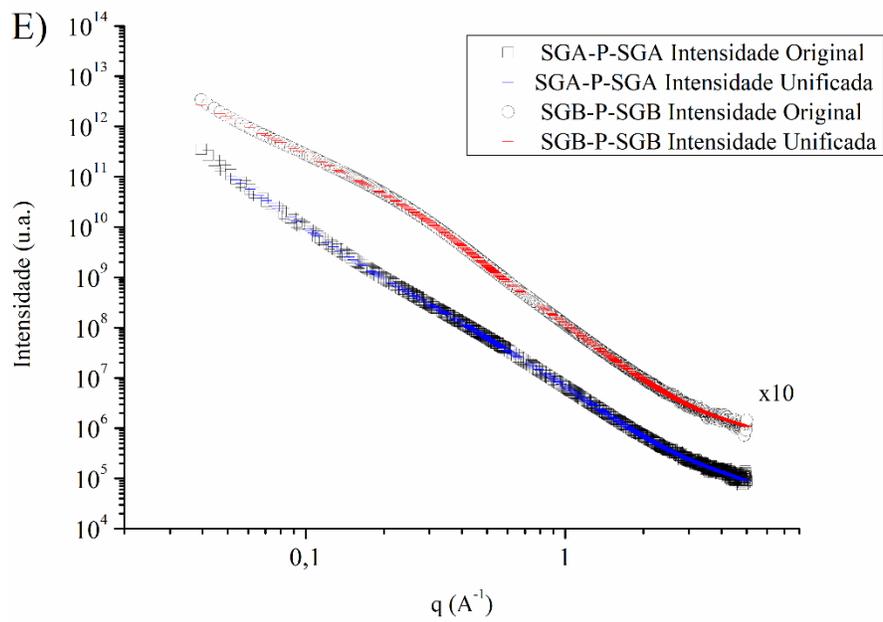


**Figura 14:** Exemplo da curva de SAXS obtida para amostra P-SGA, as regiões da curva marcada como  $R_{g1}$  e  $R_{g2}$ , os valores obtidos pela região de Guinier e os valores de  $P^2$  e  $P^3$  são dos valores de inclinação de Porod.

Conforme ilustrado na Figura 14, o ajuste unificado desta curva revela que as estruturas estão organizadas em uma estrutura multi-escala, divididas em três regiões: nível 3, região onde  $q < 0,09 \text{ \AA}$ , de baixo ângulo, corresponde aos *clusters* resultantes da agregação das partículas primárias – onde a Lei de Potência ( $q^{-P^3}$ ) é utilizado para determinar as informações destes aglomerados; a segunda região, ou nível 2, relacionado à médio ângulo, reflete o fator de estruturas das partículas – denominada região de Guinier ( $0,15 < q < 0,4 \text{ \AA}$ ), associada com o raio da partícula ( $R_{g2}$ ) que é estimado pela equação 2 e pela Lei de Potências ( $q^{-P^2}$ ); e pelo nível 1, onde  $q < 2,0 \text{ \AA}$ , região de alto ângulo, fornecendo dados referentes às partículas primárias, através do raio de giro ( $R_{g1}$ ) – corresponde à região de Porod, com a Lei de Potência igual a 4,0, indicando que as partículas secundárias são esferas de núcleo denso e superfície uniforme.

As curvas associadas aos demais sensores adotaram perfis diferentes de acordo com as rotas realizadas e estão representadas na Figura 15, assim como demonstrando no caso do sensor 3A, todos apresentaram os três níveis descritos. As curvas estão divididas, para fim de comparação, segundo os métodos de síntese.





**Figura 15:** Curvas de SAXS dos sensores, onde os símbolos (quadrados e círculos) representam as intensidades originais de cada amostra, já as linhas sólidas representam a intensidade obtida através do modelo unificado: azul para os sensores que têm rota sol-gel ácida e vermelha para rota sol-gel básica.

Os valores dos raios de partículas associados aos níveis 1 e 2, bem como os índices de potência para cada sensor está resumida na Tabela 12.

**Tabela 12:** Resultados dos raios de giro ( $Rg_1$  e  $Rg_2$ ), raios de partícula ( $Rp_1$  e  $Rp_2$ ) e os expoentes da lei de potência para o segundo e terceiro níveis.

	Nível 1		Nível 2			Nível 3
	$Rg_1(\text{Å})$	$Rp_1(\text{Å})$	$Rg_2(\text{Å})$	$Rp_2(\text{Å})$	P	P
1A	0,536	0,692	2,968	3,832	3,009	3,449
1B	0,514	0,664	7,913	10,215	2,139	3,778
2	1,296	1,674	6,264	8,087	3,233	3,484
3A	0,522	0,674	8,127	10,492	2,723	3,755
3B	0,261	0,338	6,592	8,510	3,612	3,271
4A	1,094	1,412	8,387	10,828	2,694	3,902
4B	1,287	1,662	7,301	9,426	3,267	3,341
5A	1,217	1,571	4,400	5,680	3,510	3,233
5B	2,566	3,313	13,733	17,729	2,577	3,776
6A	0,294	0,380	6,164	7,957	3,454	3,503
6B	0,296	0,383	6,212	8,020	2,184	2,396

De acordo com a Tabela 12, os raios de giro no primeiro nível ( $Rg_1$ ) das partículas primárias, ficaram entre 0,261 e 2,566 Å. O maior valor apresentado foi para o sensor P-SGB-P, com 2,566 e o menor foi de 0,261 para o sensor P-SGB, valores próximos aos dos sensores SGA-P-SGA e SGB-P-SGB. Os valores referentes ao raio de giro para o segundo nível, que corresponde às estruturas das partículas, variam entre 2,968 e 13,733 Å; assim como primeiro nível, o sensor P-SGB-P obteve o maior valor de 13,733 Å. A maioria dos sensores encapsulados apresentaram valor entre 4,4 e 8 Å, contudo o menor valor foi do sensor SGA (2,968 Å). Em relação à organização das partículas primárias ( $P^2$ ), os sensores SGB, P-SGA, SGA-P, P-SGA-P e SGB-P-SGA apresentam uma estrutura fractal de massa, pois os valores do índice de potência se encontra no intervalo de  $1 < P < 3$ ; os demais sensores apresentam uma estrutura fractal de superfícies com os valores do índice superiores a 3 e inferiores a 4 ( $3 < P < 4$ ). O mesmo pode ser inferido em todos os sensores para estrutura de *clusters*: estrutura fractal de superfície, no terceiro nível ( $P^3$ ), pois com exceção do sensor

SGB-P-SGA que apresenta um valor de 2,396, cuja estrutura é fractal de massa, os demais apresentam valores próximos de quatro.

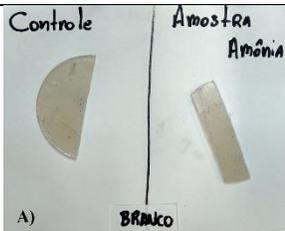
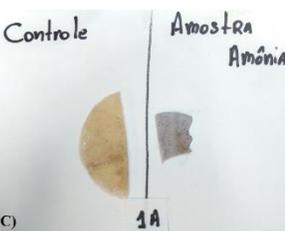
Em suma, pelos dados obtidos do primeiro nível, não se tira nenhuma conclusão quanto à tendência das rotas sobre o tamanho das partículas, salvo o sensor SGB-P-SGB, que apresentou valor alto de agregação destoante dos demais. Contudo, analisando os dados do segundo nível, nota-se que o sensor SGB tem maior agregação quando comparada a seu análogo ácido. Além disso, por exemplo, percebe-se os saltos dos valores de P do segundo nível para o terceiro de alguns sensores. Como sensor P-SGA, apresenta uma estrutura fractal de massa em segundo nível, mas no conjunto aglomerado (nível três) apresenta estrutura esférica com valor próximo a 4.

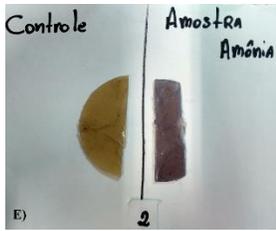
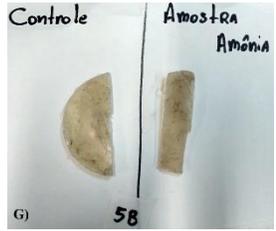
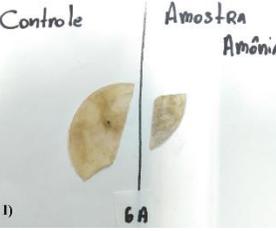
A medida que uma camada é adicionada, é possível notar que as amostras produzidas pela rota ácida geram partículas mais esféricas no terceiro nível em relação às geradas por catálise básica. Por exemplo, o valor de P, para o nível 3, para o sensor da rota SGA-P é de 3,902 – enquanto para seu relativo alcalino (SGB-P) é de 3,341. Portanto, as rotas ácidas apresentam tendência de agrupar e formar partículas mais esféricas ao adicionar uma camada de matriz, seja sílica, seja polímero. Contudo, ao incorporar mais uma matriz, formando partículas de três camadas, nota-se a formação de partículas mais ramificadas, com diminuição dos valores de P.

## 5.7. Adição dos sensores à polipropileno

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar o comportamento dos sensores incorporado a uma matriz, avaliando sua performance e sua dispersão na mesma. Como referido anteriormente, quatro sensores, os quais apresentaram mudança mais notável durante a exposição ao vapor de amônia, foram incorporados em uma matriz de polipropileno comercial – num valor de três por cento do valor mássico desta matriz. Os novos sensores foram então submetidos e aos gases alcalinos trimetilamina ( $N(CH_3)_3$ ) – gás adotado como referência neste estudo por encontrar-se entre os gases gerados, com maior abundância, na decomposição da amostra de peixe e vapor de amônia ( $NH_3$ ) através de hidróxido de amônia concentrado ao longo de uma semana e posteriormente analisados utilizando o software Cary WinUV Color® para avaliar as eventuais mudanças de coloração.

**Tabela 13:** Conjunto de amostras avaliado sob a exposição ao vapor de  $NH_3$ , juntamente com as coordenadas de cor referentes ao espaço de cor CIELAB, bem como a diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de cada sensor.

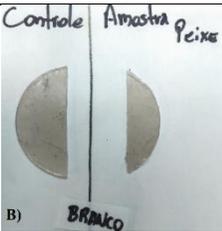
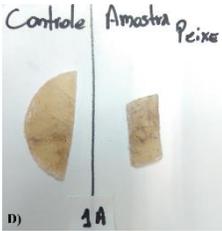
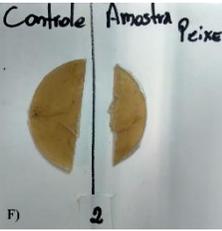
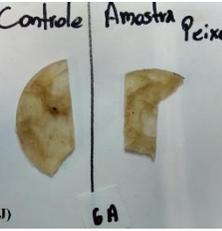
	Controle		$NH_3$	$\Delta E^*_{ab}$
PP branco	$L^* = 86,4626$ $a^* = 0,3842$ $b^* = 10,0619$		$L^* = 87,4698$ $a^* = 0,2376$ $b^* = 10,0091$	0,6
PP(SGA)	$L^* = 83,5500$ $a^* = 2,2539$ $b^* = 14,4398$		$L^* = 81,5903$ $a^* = 1,8514$ $b^* = 4,5309$	10,1

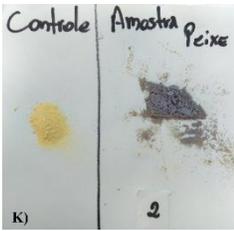
PP(P)	$L^* = 80,4983$ $a^* = 2,6221$ $b^* = 15,1062$		$L^* = 77,4213$ $a^* = 2,0640$ $b^* = 3,6985$	11,8
PP(P-SGB-P)	$L^* = 82,0730$ $a^* = 0,5410$ $b^* = 10,3271$		$L^* = 86,0959$ $a^* = 0,2626$ $b^* = 10,1265$	4,0
PP(SGA-P-SGA)	$L^* = 84,5421$ $a^* = 0,8403$ $b^* = 14,6215$		$L^* = 89,1446$ $a^* = -0,2912$ $b^* = 7,7363$	8,3

De acordo com os valores apresentados na Tabela 13, o comportamento geral destes dispositivos foi de uma mudança de cor significativa no experimento com o vapor de amônia. Analisando o quadro geral, não houve grande alteração na luminosidade ( $L^*$ ) nos sensores submetidos ao vapor de amônia. O mesmo vale para coordenada relacionada entre as cores vermelho-verde ( $a^*$ ), que apresentou mudança sutil em todas as amostras. Contudo, a coordenada  $b^*$ , responsável pelas mudanças nas tonalidades entre amarelo-azul, apresentou grande alteração, com exceção do sensor PP(P-SGB-P)– que aliás, manifestou pequena mudança nas três coordenadas de cor perante a este gás em questão. Distintamente, as demais amostras apresentaram uma significativa transformação nesta coordenada e, assim, pode-se atribuir a ela os elevados valores de  $\Delta E^*_{ab}$  resultantes; dentre o conjunto, destaca-se a amostra PP(P), que teve a maior alteração na coordenada  $a^*$  e, conseqüentemente a maior diferença de tonalidade.

A Tabela 14 apresenta o comportamento do mesmo conjunto de amostras submetidas à atmosfera resultante da degradação do peixe.

**Tabela 14:** Conjunto de amostras avaliadas sob a exposição, majoritariamente, ao gás  $N(CH_3)_3$ , juntamente com as coordenadas de cor referentes ao espaço de cor CIELAB, bem como a diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de cada sensor.

	Controle		$N(CH_3)_3$	$\Delta E^*_{ab}$
PP branco	L* = 86,4626 a* = 0,3842 b* = 10,0619		L* = 86,4258 a* = 0,4679 b* = 9,8318	0,4
PP(SGA)	L* = 83,5500 a* = 2,2539 b* = 14,4398		L* = 81,7130 a* = 2,3352 b* = 11,4441	3,5
PP(P)	L* = 80,4983 a* = 2,6221 b* = 15,1062		L* = 80,0334 a* = 2,7549 b* = 14,6297	0,6
PP(P-SGB-P)	L* = 82,0730 a* = 0,5410 b* = 10,3271		L* = 83,3915 a* = 0,6627 b* = 12,0148	2,1
PP(SGA-P-SGA)	L* = 84,5421 a* = 0,8403 b* = 14,6215		L* = 99,2520 a* = -0,4866 b* = 6,2661	10,5

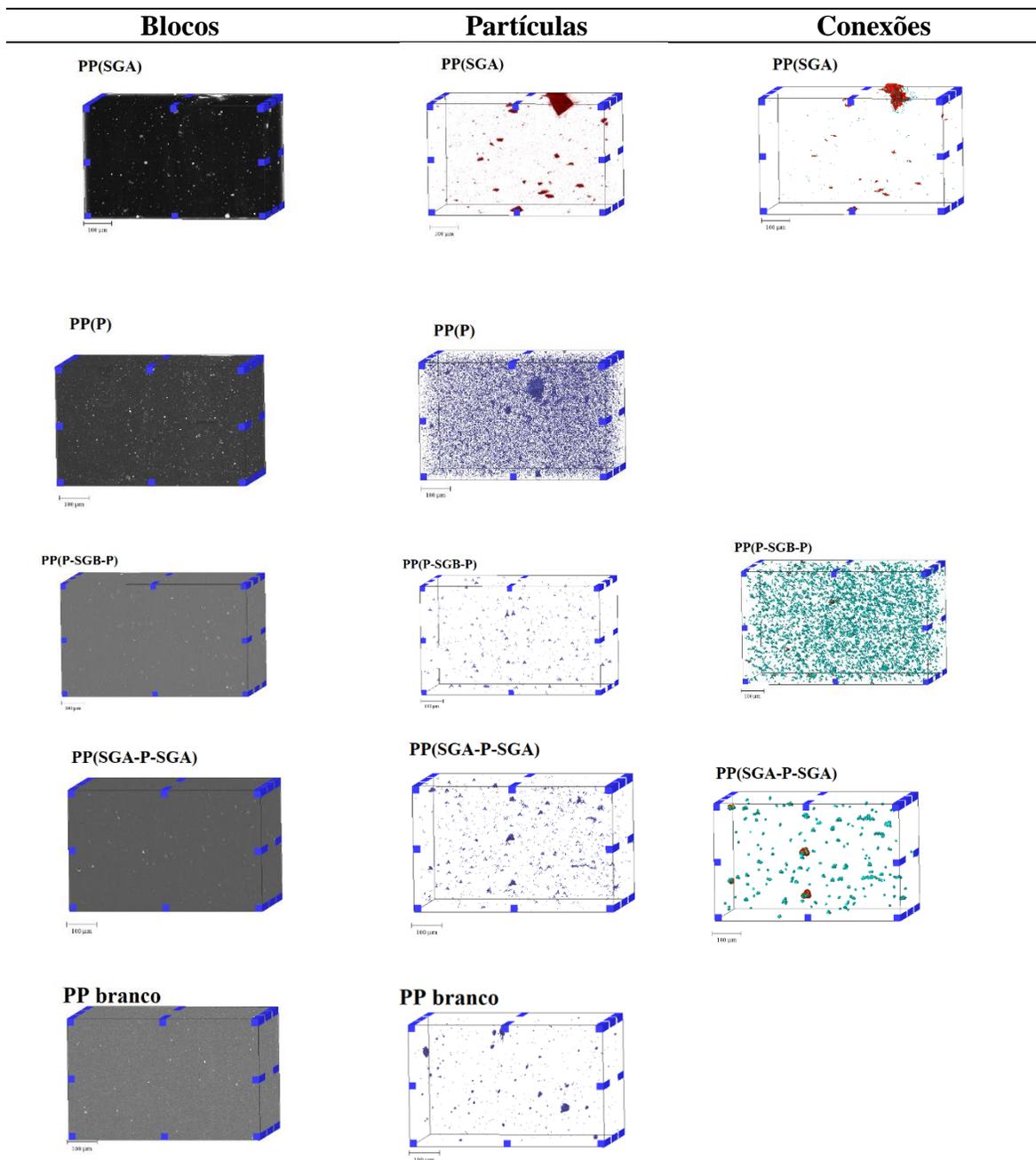
P	$L^* = 99,3455$ $a^* = 1,6665$ $b^* = 26,0353$		$L^* = 84,0850$ $a^* = 1,9776$ $b^* = 2,0105$	28,4

O comportamento destes sensores perante gás promovido da deterioração de aproximadamente 60 gramas da amostra de peixe, foi mais sutil – quando comparado com a amônia. Os sensores PP(SGA) e PP(P-SGB-P) obtiveram pequena mudança nas três coordenadas analisadas no CIELAB, contudo, ainda revelaram alteração de tonalidade apreciável, ou seja,  $\Delta E^*_{ab}$  maior que um. A amostra de polipropileno puro, branco, não apresentou qualquer alteração, em ambos os gases em estudo. Assim como o branco, o dispositivo PP(P), em contraste com o vapor anterior, não apresentou mudança de cor. Além dos sensores na matriz de polipropileno, foi avaliado o sensor 2 em seu estado padrão em pó, que foi envolto em papel filtro para melhor adaptação ao experimento ao gás  $N(CH_3)_3$ . Este, livre da matriz de polipropileno, obteve um resultado bastante expressivo na luminosidade, bem como no deslocamento do amarelo para o azul ( $b^*$ ), responsáveis pela nítida mudança na tonalidade. E por fim, amostra PP(SGA-P-SGA) diferentes dos demais sensores dispersos em polipropileno, teve uma diferença de tonalidade com valor significativo, resultando majoritariamente da variação das coordenadas  $L^*$  e  $b^*$ .

Um comportamento esperado, uma vez que a alcalinidade, bem como a concentração, mesmo em um recipiente com um volume maior, da amônia ser mais elevado em comparação ao gás produzido pela deterioração do peixe. Comparando os resultados, referente ao gás  $NH_3$  da Tabela 7 com os da Tabela 13 é notável o papel da matriz de polipropileno na interação entre os gases em análise com os sensores contendo o indicador púrpura de bromocresol, atuando como um obstáculo direto.

Além da análise com os gases, também foi realizada, a análise de microtomografia por imagens de Raios X (IMX) para avaliar a dispersão dos quatro sensores sólidos (SGA, P, P-SGB-P e SGA-P-SGA) na matriz de polipropileno. As imagens obtidas mediante tratamentos dos dados estão dispostos na Figura 16. À esquerda da figura está ilustrado o

bloco completo de cada amostra, ou seja, este bloco representa o bloco sensor como um todo, com todos os possíveis elementos que o contém, como partículas e poros.



**Figura 16:** Imagens geradas dos sensores através de IMX. A coluna da esquerda corresponde aos blocos completos de cada sensor, na coluna central as partículas que contém dentro de cada amostra, em azul as partículas menores e em vermelho partículas com maior dimensão;

à direita contém as conexões destas partículas, em vermelho estão representadas as partículas com bastante interação, em azul com pouca interação.

O modo como o software AVIZO distingue os possíveis conteúdos, ou seja, partículas ou poros, de uma determinada amostra, é dividindo a imagem resultante em diferentes escalas de cinza para a porosidade e as partículas. Com os dados tratados, nenhum dos sensores analisados apresentou as escalas de cinza relativas a porosidades. Utilizando ferramentas para o refinamento de imagem, é possível converter as escalas de cinza, referentes às partículas, e tratá-las em escalas coloridas que remetem às dimensões das mesmas. Dito isso, a coluna central da figura acima revela um comportamento bastante distinto entre as matrizes de cada sensor avaliado; o primeiro sensor PP(SGA), o qual é o sensor SGA – indicador púrpura de bromocresol encapsulado por sol-gel via ácida – tem uma tendência a se aglomerar, como é representado na Figura 16, onde, em azul são partículas menores (ou com menos aglomeração) e em vermelho as partículas maiores. Essa tendência à aglomeração pode ser melhor visualizada na última coluna da figura, referente à interligação (conexão) das partículas, a qual aplica a mesma escala de cores, mas, no intuito de relacionar a interação entre as partículas, isto é, vermelho revela uma interligação forte entre as partículas, enquanto o azul uma interligação fraca. Assim, a sílica mostra uma tendência à interação, formando bastante aglomerados.

Comparando as amostras PP(P) e PP(SGA), temos discrepância de resultados. O sensor PP(P) – onde o indicador é revestido de polímero acrílico – em matriz de polipropileno. Esse revela uma dispersão bastante homogênea ao longo de toda amostra e com pouquíssima interligação, ao passo que não há indício de aglomerados. Avaliando os outros dois sensores, os dados referentes a PP(P-SGB-P) e PP(SGA-P-SGA) corrobora com os sinais descritos para os sensores anteriores, uma vez que estes últimos sensores possuem as duas matrizes em conformações diferentes. O sensor P-SGB-P é composto do revestimento do indicador pelo polímero acrílico - o qual é encapsulado por sol-gel rota básica, então é novamente revestido pelo polímero acrílico; enquanto no sensor SGA-P-SGA, o indicador é encapsulado pela rota sol-gel rota ácida, o qual é revestido por polímero acrílico e, posteriormente, re-encapsulado por sol-gel rota ácida. Sendo assim, pode-se considerar que o sensor P-SGB-P é constituído majoritariamente por polímero acrílico, e que o sensor SGA-

P-SGA, de sílica. Averiguando as imagens referentes às partículas e conexões de ambos sensores, os resultados dos sensores PP(SGA) e PP(P) são praticamente reproduzidos, onde no sensor PP(P-SGB-P) há uma dispersão homogênea ao longo da amostra, contudo, com um pouco de aglomeração (e, portanto, interligação fraca entre as partículas). Já amostra PP(SGA-P-SGA) sugere, embora com menor magnitude, uma orientação para a formação de aglomerados.

Embora as diferenças entre os valores obtidos entre os gases, resumidos na Tabela 15, possa ser atribuído à alcalinidade de cada gás, o fator morfológico de cada sensor desempenha um fator importante para essa diferença.

**Tabela 15:** Resumo dos valores da diferença na tonalidade entre os sensores em matriz de polipropileno no teste com  $N(CH_3)_3$  e amônia.

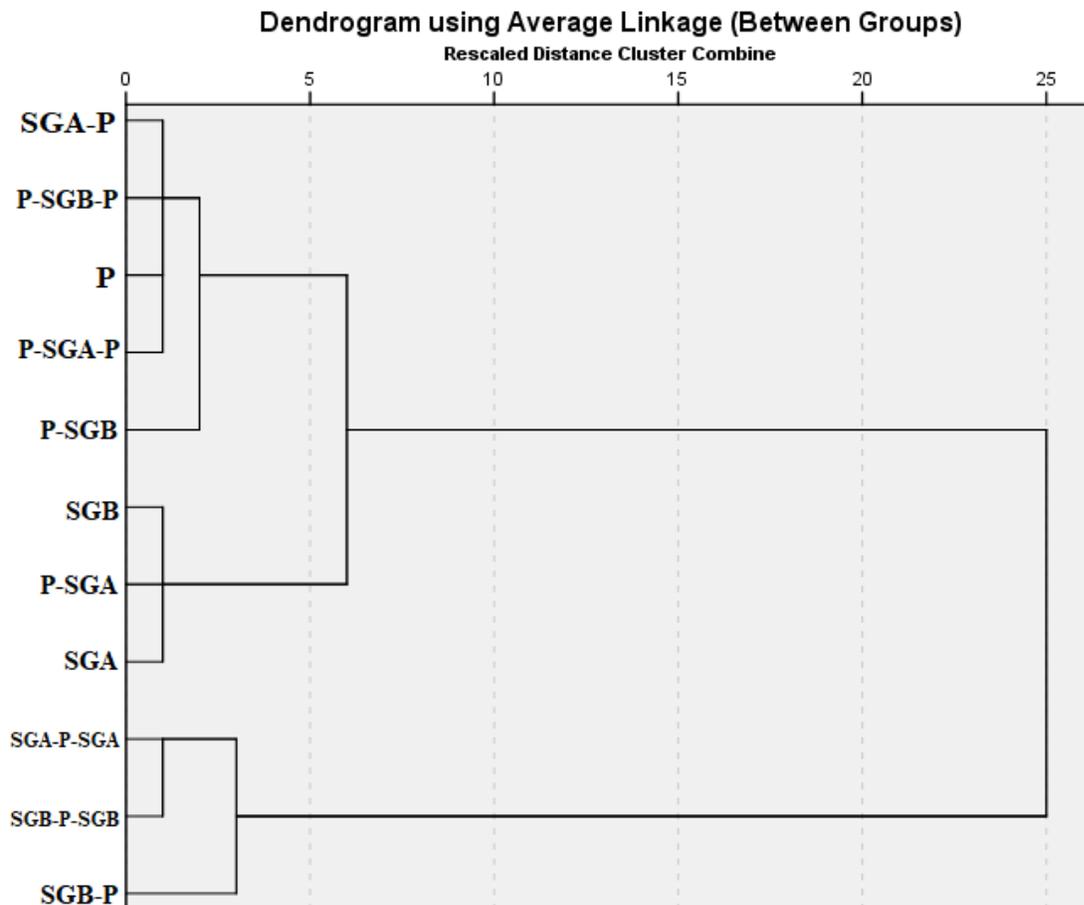
	$\Delta E^*_{ab} N(CH_3)_3$	$\Delta E^*_{ab} (NH_3)$
PP (branco)	0,4834	0,6463
PP 1A	3,5150	10,1088
PP 2	0,6788	11,8286
PP 5B	2,1451	4,0375
PP 6A	10,5946	8,3000
2	28,4635	-

Ao comparar as diferenças nos valores de  $\Delta E^*_{ab}$  entre os sensores para cada gás, nota-se que os valores são mais elevados nos casos onde prepondera a matriz de sílica no estudo com o peixe (Tabela 14). E que o comportamento dos sensores, ao visualizar as imagens disposta na Tabela 14, são discrepantes. A alteração de cor apresentado pelos sensores perante o vapor de amônia, foi ao longo de todo corpo de amostra, enquanto no caso dos gases derivados do peixe, a alteração ocorreu em espaços pontuais. Este comportamento sugere que, uma vez que as imagens geradas a partir da análise de Raios X não mostram porosidade, caminhos preferências no caso da sílica (onde há aglomerados) foram criados durante a amostragem – onde os sensores são cortados em dimensões adequados para o encaixe durante o experimento. Porventura, estes aglomerados alteram as resistências física

e mecânica do material, criando assim estes “caminhos preferenciais” onde as alterações pontuais visualizadas no material ocorrem.

## **5.8. Análise estatística**

Concluindo os estudos, buscou-se, através de ferramentas matemáticas, agrupar os resultados obtidos durante este trabalho e categorizar o desempenho dos onze sensores ópticos. Para tal fim, foi empregado o *software* de ferramentas matemáticas da IBM SPSS Statistics®, para duas análises: de agrupamento (análise *clusters*) e de escalonamento multidimensional (MDS). Os dados utilizados para as análises foram: (i) a variação de tonalidade de cada sensor em contato com o vapor de amônia, o  $\Delta E^*_{ab}$ ; (ii) o coeficiente angular,  $\alpha$ , da reta entre os pontos de  $\Delta E^*_{ab}$  e a diferença de tonalidade após 24 horas ( $\Delta E^*_{ab}$  24 hrs) – ou seja a declividade que sugere a reversibilidade de cada sensor; (iii) o tempo de resposta ao vapor de amônia e (iv) os parâmetros de cunho textural obtidos por SAXS:  $R_{g1}$ ,  $R_{p1}$ ,  $R_{g2}$ ,  $R_{p2}$  e P. O resultado da análise de agrupamentos está representado no dendrograma, ilustrado na Figura 17, no qual observa-se que análise separa os onze sensores em dois grupos.



**Figura 17:** Dendrograma resultante da análise de agrupamento entre os casos.

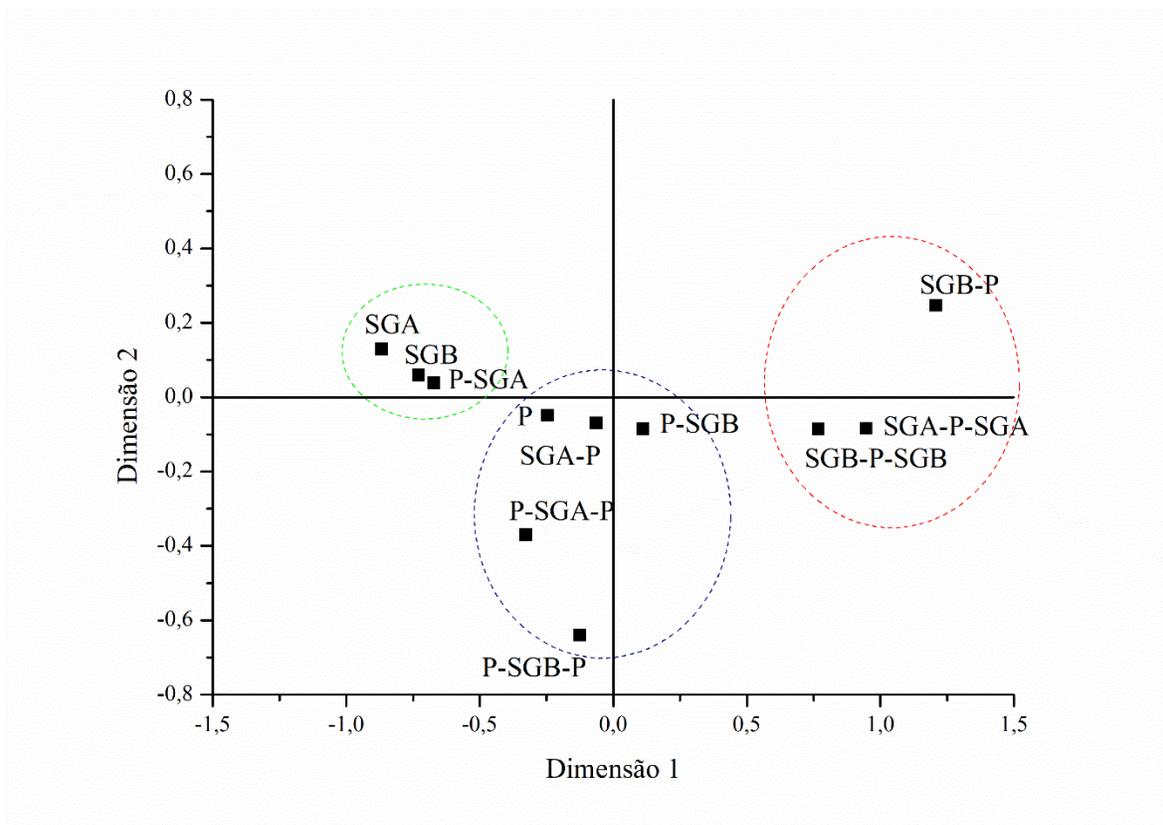
De acordo com a Figura 17, um grupo maior contendo nove dos onze sensores e outro com os três restantes pode ser observado. Observando o grupo maior, há uma subdivisão englobando os sensores obtidos pelas rotas P, P-SGB, SGA-P, P-SGA-P e P-SGB-P; e outro contemplando as rotas SGA, SGB e P-SGA. No primeiro subgrupo citado, estão separados todos os sensores cuja matriz polimérica é predominante, a citar: P onde o indicador é revestido exclusivamente em polímero; SGA-P onde indicador é encapsulado em sílica, contudo a última etapa é a polimerização; os sensores P-SGA-P e P-SGB-P que são compostas por duas etapas de polimerização e uma sol-gel; e inclui ainda sensor P-SGB que se mostra afastada das demais, mais ainda dentro do conjunto. Cabe salientar que esta rota apresenta matriz polimérica em abundância na superfície, conforme ilustrado nas imagens de SEM (Figura 8) sugerindo que o polímero foi expulso para o exterior durante a síntese sol-

gel básica – como já mencionado precedentemente. Esse agrupamento é gerado, ao considerar os parâmetros empregados, nos quatros sensores que apresentaram raios de giro e partícula, das unidades primárias, entre 1,13 - 1,54 Å e 1,46 – 1,99 Å, respectivamente; bem com o índice de potência  $P^3$ , variando entre 3,49 e 3,92. Outro ponto em comum que contribui para este subgrupo foi o tempo de resposta, marcando tempos médios entre 11 – 14 minutos de resposta.

Em contraste, o subgrupo menor agregou os sensores onde a sílica aparece de maneira predominante, como revelado nas imagens de SEM nas Figura 7 e Figura 8: SGA, SGB e P-SGB. De maneira análoga, os mesmos pontos descritos anteriormente, principalmente os raios de partículas dos sensores SGB e P-SGA são bastante próximos: 0,66 e 0,67 Å, para o primeiro nível e 10,22 e 10,49 Å no segundo nível, respectivamente para cada sensor. Embora estes valores se distanciam no sensor SGA, os valores para o índice de potência  $P^3$  dos três dispositivos sensoriais que compõem este subgrupo são adjacentes entre 3,44 e 3,78, assim como os tempos de resposta dos sensores – este grupo mostra as respostas mais rápidas com médias entre 5 a 7 minutos.

O segundo grupo destacado é composto por três sensores, SGB-P, SGA-P-SGA e SGB-P-SGB. Este grupo salienta as diferenças pois destoam dos demais e, inclusive entre os próprios integrantes do grupo. Embora os sensores SGA-P-SGA e SGB-P-SGB sejam análogos, os resultados não expressam semelhanças. O mesmo pode ser mencionado para o sensor SGB-P, que não compartilha resultados próximos ao sensor SGA-P. Ainda assim, este conjunto agregou os mais distintos, majoritariamente devido ao elevado tempo de resposta que estes três dispositivos demonstraram, além dos maiores desvios.

Além da análise de *cluster*, foi realizada também a técnica de escalonamento multidimensional (MDS), conforme ilustrado na Figura 18.



**Figura 18:** Gráfico gerado a partir do escalonamento bidimensional dos parâmetros atribuído aos onze sensores. Destacado em três grupos devido a semelhanças e diferenças.

A análise de escalonamento multidimensional (Figura 18) corrobora com os agrupamentos gerados no dendrograma, apresentando três grupos com os mesmos indivíduos em cada conjunto. Contudo, a divisão se dá em duas dimensões, separados pelos eixos x e y. O grupo do segundo quadrante da Figura 18, composto dos sensores SGA, SGB e P-SGA, estão com valores muito próximos em ambas dimensões (eixos x e y). Estes três sensores possuem estruturas próximas, refletidas nos parâmetros de SAXS (valores de raios de giro, de partícula de nível primário), bem como tempo de resposta ao vapor de amônia próximos. O segundo grupo, como maior número de indivíduos, têm os parâmetros de SAXS para o primeiro e segundo nível bastante próximos, assim como o tempo de resposta. Contudo, os sensores P-SGA-P e P-SGB-P apresentam baixos valores de  $\Delta E^*_{ab}$ , quando comparados aos

demais do grupo, o que implica no distanciamento do restante na dimensão 2, atribuída ao eixo y, enquanto os demais parâmetros mencionados sugerem a proximidade no eixo x.

O último grupo, o mesmo que foi atribuído aos sensores que apresentaram as maiores diferenças, revela essa clara diferença, pois, os sensores SGA-P-SGA e SGB-P-SGB, se encontram na mesma altura na dimensão 2, enquanto o sensor SGB-P se encontra deslocada neste mesmo eixo. Provavelmente, esse deslocamento seja reflexo das diferenças entre os dados de SAXS em conjunto aos de  $\Delta E^*_{ab}$  e o coeficiente de reversibilidade. Contudo, o distanciamento ao longo do eixo x (dimensão 1) é atribuído aos longos tempos de resposta ao vapor de amônia, dado que, o contrário, as respostas mais rápidas se encontram nos pontos antípodas a estes. Pode-se atribuir, então, que a dimensão x é influenciada, majoritariamente, pelo tempo de resposta, enquanto a dimensão y, embora não evidente, parece ter influência da reversibilidade e da diferença de cor. Por esta razão, optou-se por não denominar as dimensões.

As duas ferramentas matemáticas utilizadas facilitam a demarcação das características dos sensores em duas categorias de acordo com a semelhança maior para sílica ou para polímero. As características dos sensores com maior semelhança com sílica apresentaram, de maneira geral, tempos de resposta menores, valores de  $\Delta E^*_{ab}$  maiores e coeficientes de reversibilidade, com exceção da amostra SGA-P-SGA, que obteve o menor coeficiente (ou seja, maior reversibilidade). Embora este último sensor não esteja marcado no primeiro grupo descrito, faça parte dos três sensores destoantes, não é exagero supor que, excluído o tempo de resposta, este possui características muito próximas aos demais do grupo das sílicas e faria parte destes, assim como sensor SGB-P-SGB. Já os sensores com maior quantidade de matriz polimérica apresentaram tempos de respostas maiores, por vezes quase o dobro do tempo dos silicatos, valores de  $\Delta E^*_{ab}$  mistos, por vezes muito baixos e outras bastante elevadas assim como seus coeficientes de reversibilidade. O sensor SGB-P, semelhante aos sensores das rotas 6, estaria categorizado neste grupo, salvo o elevado tempo de resposta.

## 6. CONCLUSÃO

A aplicação dos sensores frente ao vapor de amônia mostrou uma performance satisfatória mostrando uma diferença de tonalidade ( $\Delta E^*_{ab}$ ) elevada, acima do intervalo de  $\Delta E^*_{ab} < 5$ , indicando que um observador, experiente ou não, consegue distinguir duas cores diferentes. De modo geral, os sensores híbridos sintetizados com etapas de sol-gel catalisado por meio ácido obtiveram melhores resultados. Os sensores apresentaram reversibilidade ao serem expostos ao ar durante o período de uma semana. Após as primeiras 24 horas foi registrada a maior taxa de reversibilidade, mas sensores permaneceram no intervalo de diferença de tonalidade seria notada por um observador experiente. Contudo, essa característica pode ser um fator limitante, uma vez que para uma aplicação em embalagens inteligentes, por exemplo, é necessário que a embalagem comunique aos consumidores, em geral, o condicionamento do produto. Por outro lado, a reversibilidade ocorreu em um experimento com exposição ao ar, sem nenhum revestimento. É possível que em uma aplicação final, onde há diversas camadas de revestimento e na qual, na maioria das vezes, a atmosfera onde o produto se encontra é isolado, essa reversibilidade não seja observada. Na maioria dos casos, os dispositivos com maior quantidade matriz polimérica demonstraram maiores tempo de resposta ao gás em comparação as de sílica, e dentre as redes de sílica, aquelas sintetizadas por rotas ácidas apresentam menores valores de resposta, com respostas rápidas alterando a coloração de toda amostra em menos de cinco minutos.

A compatibilidade dos dispositivos em olefinas foi avaliada em uma matriz de polipropileno comercial. Através das análises de microtomografia de raios X foi possível estudar a dispersão de alguns sensores na matriz. As matrizes de sílica mostram a tendência de formar grandes aglomerados e centralizados, enquanto os polímeros tendem a dispersar de maneira homogênea sem aglomerações. Os sensores híbridos reproduziram este efeito conforme o teor de cada matriz nele incorporado, sugerindo que com um refinamento seja possível manter as propriedades desejáveis de ambos componentes. Esse material frente a gases alcalinos, vapor de amônia e gases provenientes da deterioração de peixe, mostraram eficiência satisfatória para o vapor de amônia e insatisfatório aos gases derivados da proteína animal. Outra deficiência, pois os dispositivos em polipropileno não apresentaram sensibilidade para a concentração dos gases providos da deterioração do peixe, seja pela

menor alcalinidade dos gases, seja pela falta de permeabilidade do gás na matriz de polipropileno. Redução do *headspace* dos experimentos pode melhorar a performance desses sistemas à medida que os analitos estão mais concentrados.

Por fim, analisando as propriedades e performance do conjunto de sensores, foi possível fazer o agrupamento em três grupos. Um grupo com a predominância da matriz de sílica, contendo ambas as rotas, as quais, de modo geral, obtiveram os melhores resultados na mudança de cor, reversibilidade e tempo de resposta. Outro grupo onde se destaca os sensores com maior semelhança à matriz polimérica, com características estruturais mais ramificadas e maior reversibilidade. O terceiro grupo se destaca os sensores que apresentaram os maiores tempos de resposta ao vapor de amônia. Contudo, estes sensores, excluindo este teste, fariam parte de um dos outros grupos, sugerindo que o ajuste, para obter as melhores características de ambas as matrizes, ainda não foi alcançado.

O sensor simples de monocamada de sílica catalisador por ácido mostrou o melhor desempenho dentro do conjunto de sensores estudados, a adição de camadas sucessivas seja de polímero, seja de sílica, não se dá de modo linear – mas, parece ter uma razão entre a diminuição da reversibilidade e ganho na compatibilidade com a perda da diferença de cor e tempo de resposta. Sendo assim, os próximos passos serão no intuito de aumentar sua compatibilidade em poliolefinas mantendo a eficiência do sensor a base sílica. Como, por exemplo, funcionalizado a sua superfície com grupos organossilanos.

Em suma, foi possível estudar as potencialidades e limitações da síntese de sensores híbridos em matriz de sílica e polimérica. Apresentando a influência de cada matriz nas propriedades dos materiais, performance diante de vapores alcalinos e compatibilidade em olefinas. Do ponto de vista prático, este trabalho apresentou diversos parâmetros, dos quais é possível ter um prognóstico de desempenho e atuação na aplicação com sensores químicos sólidos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Sharma, G. Ghoshal, Emerging trends in food packaging, *Nutr. Food Sci.* 48 (2018) 764–779. doi:10.1108/NFS-02-2018-0051.
- [2] LaManna Alliance, (2018). <http://www.rocklamanna.com/blog-rock-lamanna/smart-packaging-the-future-of-packaging-is-here> (accessed August 7, 2018).
- [3] BRASIL, Resolução RDC nº 51, de 29 de Setembro de 2014, 2014.
- [4] BRASIL, Resolução RDC nº 52, de 22 de Outubro de 2009, 2009.
- [5] E. Poyatos-Racionero, J.V. Ros-Lis, J.-L. Vivancos, R. Martínez-Máñez, Recent advances on intelligent packaging as tools to reduce food waste, *J. Clean. Prod.* 172 (2018) 3398–3409. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.075>.
- [6] K.B. Biji, C.N. Ravishankar, C.O. Mohan, T.K. Srinivasa Gopal, Smart packaging systems for food applications: a review, *J. Food Sci. Technol.* 52 (2015) 6125–6135. doi:10.1007/s13197-015-1766-7.
- [7] S. Yildirim, B. Röcker, M.K. Pettersen, J. Nilsen-Nygaard, Z. Ayhan, R. Rutkaite, T. Radusin, P. Suminska, B. Marcos, V. Coma, Active Packaging Applications for Food, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 17 (2017) 165–199. doi:10.1111/1541-4337.12322.
- [8] V. Dalmoro, J.H. Zimnoch dos Santos, M. Pires, A. Simanke, G.B. Baldino, L. Oliveira, 4 - Encapsulation of sensors for intelligent packaging, in: A.M.B.T.-F.P. Grumezescu (Ed.), *Academic Press*, 2017: pp. 111–145. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804302-8.00004-2>.
- [9] Hulanicki A, G. S, I. F, Chemical sensors: definitions and classification, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247. doi:10.1351/pac199163091247.
- [10] F. Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012. doi:10.1002/9781118354162.
- [11] M. Xie, J. Wang, H. Zhao, A PVA film for detecting lipid oxidation intended for food application, *Sensors Actuators B Chem.* 273 (2018) 260–263.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.058>.

- [12] F. Valerio, M. Masi, A. Cimmino, S.A. Moeini, P. Lavermicocca, A. Evidente, Antimould microbial and plant metabolites with potential use in intelligent food packaging, *Nat. Prod. Res.* 32 (2018) 1605–1610.  
doi:[10.1080/14786419.2017.1385018](https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1385018).
- [13] I. Choi, J. Han, Development of a novel on–off type carbon dioxide indicator based on interactions between sodium caseinate and pectin, *Food Hydrocoll.* 80 (2018) 15–23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.01.028>.
- [14] P. Escobedo, I. Perez de Vargas, N. López-Ruiz, M. Erenas, M. Carvajal, A. Martínez Olmos, Non-invasive oxygen determination in intelligent packaging using a Smartphone, *IEEE Sens. J. PP* (2018) 1. doi:[10.1109/JSEN.2018.2824404](https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2824404).
- [15] K. Halász, L. Csóka, Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application, *Food Packag. Shelf Life.* 16 (2018) 185–193. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.03.002>.
- [16] H. Chen, M. Zhang, B. Bhandari, Z. Guo, Applicability of a colorimetric indicator label for monitoring freshness of fresh-cut green bell pepper, *Postharvest Biol. Technol.* 140 (2018) 85–92. doi:<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.02.011>.
- [17] M. Majdinasab, S.M.H. Hosseini, M. Sepidname, M. Negahdarifar, P. Li, Development of a novel colorimetric sensor based on alginate beads for monitoring rainbow trout spoilage, *J. Food Sci. Technol.* 55 (2018) 1695–1704.  
doi:[10.1007/s13197-018-3082-5](https://doi.org/10.1007/s13197-018-3082-5).
- [18] S. Wu, W. Wang, K. Yan, F. Ding, X. Shi, H. Deng, Y. Du, Electrochemical writing on edible polysaccharide films for intelligent food packaging, *Carbohydr. Polym.* 186 (2018) 236–242. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.058>.
- [19] T.J. Gutiérrez, V.A. Alvarez, Bionanocomposite films developed from corn starch and natural and modified nano-clays with or without added blueberry extract, *Food Hydrocoll.* 77 (2018) 407–420. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.10.017>.
- [20] Y. Zhang, L.-T. Lim, Colorimetric array indicator for NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> detection,

Sensors Actuators B Chem. 255 (2018) 3216–3226.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.148>.

- [21] and C.L. Guillermo Fuertes, Ismael Soto, Raúl Carrasco, Manuel Vargas, Jorge Sabattin, Intelligent Packaging Systems: Sensors and Nanosensors to Monitor Food Quality and Safety, *J. Sensors*. 2016 (2016) 8 pages. doi:10.1155/2016/4046061.
- [22] H.-N. Chun, B. Kim, H.-S. Shin, Evaluation of a freshness indicator for quality of fish products during storage, *Food Sci. Biotechnol.* 23 (2014) 1719–1725. doi:10.1007/s10068-014-0235-9.
- [23] C. Shillingford, C.W. Russell, I.B. Burgess, J. Aizenberg, Bioinspired Artificial Melanosomes As Colorimetric Indicators of Oxygen Exposure, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 4314–4317. doi:10.1021/acsami.5b11933.
- [24] M.K. Morsy, K. Zór, N. Kostesha, T.S. Alstrøm, A. Heiskanen, H. El-Tanahi, A. Sharoba, D. Papkovsky, J. Larsen, H. Khalaf, M.H. Jakobsen, J. Emnéus, Development and validation of a colorimetric sensor array for fish spoilage monitoring, *Food Control*. 60 (2016) 346–352. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.07.038>.
- [25] B. Kuswandi, Jayus, R. Oktaviana, A. Abdullah, L.Y. Heng, A Novel On-Package Sticker Sensor Based on Methyl Red for Real-Time Monitoring of Broiler Chicken Cut Freshness, *Packag. Technol. Sci.* 27 (2013) 69–81. doi:10.1002/pts.2016.
- [26] A. Mills, D. Yusufu, Highly CO<sub>2</sub> sensitive extruded fluorescent plastic indicator film based on HPTS, *Analyst*. 141 (2016) 999–1008. doi:10.1039/C5AN02239H.
- [27] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horizons*. 3 (2016) 91–112. doi:10.1039/C5MH00260E.
- [28] U. Schubert, *Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process*, 2015. doi:10.1002/9783527670819.ch01.
- [29] C.J. Brinker, G.W. Scherer, CHAPTER 3 - Hydrolysis and Condensation II: Silicates, in: C.J. Brinker, G.W.B.T.-S.-G.S. Scherer (Eds.), *Academic Press, San*

- Diego, 1990: pp. 96–233. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057103-4.50008-8>.
- [30] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72. doi:10.1021/cr00099a003.
- [31] D. Zhang, X. Yang, Precipitation Polymerization BT - Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, in: S. Kobayashi, K. Müllen (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2021: pp. 1–10. doi:10.1007/978-3-642-36199-9\_282-1.
- [32] X. Shen, C. Xu, L. Ye, Molecularly Imprinted Polymers for Clean Water: Analysis and Purification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 13890–13899. doi:10.1021/ie302623s.
- [33] L. Chen, X. Wang, W. Lu, X. Wu, J. Li, Molecular imprinting: perspectives and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2137–2211. doi:10.1039/C6CS00061D.
- [34] A. Beltran, F. Borrull, R.M. Marcé, P.A.G. Cormack, Molecularly-imprinted polymers: useful sorbents for selective extractions, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1363–1375. doi:<https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.020>.
- [35] G. Vasapollo, R. Del Sole, L. Mergola, M.R. Lazzoi, A. Scardino, S. Scorrano, G. Mele, Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective, *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 5908–5945. doi:10.3390/ijms12095908.
- [36] Y. Zhang, D. Song, L.M. Lanni, K.D. Shimizu, Importance of Functional Monomer Dimerization in the Molecular Imprinting Process, *Macromolecules.* 43 (2010) 6284–6294. doi:10.1021/ma101013c.
- [37] C. Alexander, H.S. Andersson, L.I. Andersson, R.J. Ansell, N. Kirsch, I.A. Nicholls, J. O'Mahony, M.J. Whitcombe, Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003, *J. Mol. Recognit.* 19 (2006) 106–180. doi:10.1002/jmr.760.
- [38] A.G. Strikovskiy, D. Kasper, M. Grün, B.S. Green, J. Hradil, G. Wulff, Catalytic Molecularly Imprinted Polymers Using Conventional Bulk Polymerization or Suspension Polymerization: Selective Hydrolysis of Diphenyl Carbonate and Diphenyl Carbamate, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6295–6296.

doi:10.1021/ja994269y.

- [39] L.B. Capeletti, Efeitos da rota sol-gel no encapsulamento de indicadores colorimétricos e fluorimétricos e em suas performances como sensores de pH e gás amônia, UFRGS, 2010. <http://hdl.handle.net/10183/27876>.
- [40] G. Kickelbick, *Hybrid Materials – Past, Present and Future.*, 2014. doi:10.2478/hyma-2014-0001.
- [41] G. Kickelbick, *Introduction to Hybrid Materials*, 2007. doi:doi:10.1002/9783527610495.ch1.
- [42] A.B. Morgan, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. Edited by Guido Kickelbick (Technische Universität Wien, Austria). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. 2007. xviii + 498 pp. \$200.00. ISBN 978-3-527-31299-3., *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1111–1112. doi:10.1021/ja710637a.
- [43] I. Acquah, J. Roh, D. June Ahn, Dual-fluorophore silica microspheres for ratiometric acidic pH sensing, *Macromol. Res.* 25 (2017) 1–6. doi:10.1007/s13233-017-5117-6.
- [44] R. Wei, W. Song, F. Yang, J. Zhou, M. Zhang, X. Zhang, W. Zhao, C. Zhao, Bidirectionally pH-Responsive Zwitterionic Polymer Hydrogels with Switchable Selective Adsorption Capacities for Anionic and Cationic Dyes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 8209–8219. doi:10.1021/acs.iecr.8b01027.
- [45] S.A. Shahamirifard, M. Ghaedi, S. Hajati, A new silver (I) ions optical sensor based on nanoporous thin films of sol-gel by rose bengal dye, *Sensors Actuators B Chem.* 259 (2018) 20–29. doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.030>.
- [46] F. Su, S. Agarwal, T. Pan, Y. Qiao, L. Zhang, Z. Shi, X. Kong, K. Day, M. Chen, D. Meldrum, V.D. Kodibagkar, Y. Tian, Multifunctional PHPMA-Derived Polymer for Ratiometric pH Sensing, Fluorescence Imaging, and Magnetic Resonance Imaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 1556–1565. doi:10.1021/acsami.7b15796.
- [47] K.J. Robinson, G.T. Huynh, B.P. Kouskousis, N.L. Fletcher, Z.H. Houston, K.J. Thurecht, S.R. Corrie, Modified Organosilica Core-Shell Nanoparticles for Stable pH Sensing in Biological Solutions, *ACS Sensors.* 3 (2018) 967–975.

doi:10.1021/acssensors.8b00034.

- [48] T. Zheng, Z. Xu, Y. Zhao, H. Li, R. Jian, C. Lu, Multiresponsive polysiloxane bearing photochromic spirobenzopyran for sensing pH changes and Fe<sup>3+</sup> ions and sequential sensing of Ag<sup>+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions, *Sensors Actuators B Chem.* 255 (2018) 3305–3315. doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.158>.
- [49] C. Calvino, A. Guha, C. Weder, S. Schrettl, Self-Calibrating Mechanochromic Fluorescent Polymers Based on Encapsulated Excimer-Forming Dyes, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704603. doi:10.1002/adma.201704603.
- [50] L. Prietto, V.Z. Pinto, S.L.M. El Halal, M.G. de Morais, J.A.V. Costa, L.-T. Lim, A.R.G. Dias, E. da R. Zavareze, Ultrafine fibers of zein and anthocyanins as natural pH indicator, *J. Sci. Food Agric.* 98 (2017) 2735–2741. doi:10.1002/jsfa.8769.
- [51] R.M. Kenney, M.W. Boyce, N.A. Whitman, B.P. Kromhout, M.R. Lockett, A pH-Sensing Optode for Mapping Spatiotemporal Gradients in 3D Paper-Based Cell Cultures, *Anal. Chem.* 90 (2018) 2376–2383. doi:10.1021/acs.analchem.7b05015.
- [52] T. De Meyer, K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, K. De Clerck, Substituent effects on absorption spectra of pH indicators: An experimental and computational study of sulfonphthaleine dyes, *Dye. Pigment.* 102 (2014) 241–250. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.10.048>.
- [53] C. Fleischmann, M. Lievenbrück, H. Ritter, *Polymers and Dyes: Developments and Applications*, *Polymers (Basel)*. 7 (2015). doi:10.3390/polym7040717.
- [54] Y.-C. Chang, H. Bai, S.-N. Li, C.-N. Kuo, Bromocresol Green/Mesoporous Silica Adsorbent for Ammonia Gas Sensing via an Optical Sensing Instrument, *Sensors*. 11 (2011). doi:10.3390/s110404060.
- [55] N. El-Ashgar, A. I. El-Basioni, I. El-Nahhal, M. Zourob, T. M. El-Agez, S. Taya, Sol-Gel Thin Films Immobilized with Bromocresol Purple pH-Sensitive Indicator in Presence of Surfactants, *ISRN Anal. Chem.* 2012 (2012). doi:10.5402/2012/604389.
- [56] E. Włodarczyk, P.K. Zarzycki, Chromatographic behavior of selected dyes on silica and cellulose micro-TLC plates: Potential application as target substances for

- extraction, chromatographic, and/or microfluidic systems, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 40 (2017) 259–281. doi:10.1080/10826076.2017.1298028.
- [57] J.A. Rodríguez, R.C. Zamarreño, R.I. Matías, J.F. Arregui, F.R. Cruz, A.D. May-Arrioja, A Fiber Optic Ammonia Sensor Using a Universal pH Indicator, *Sensors*. 14 (2014). doi:10.3390/s140304060.
- [58] F.R. Zaggout, Encapsulation of Bromocresol Green pH Indicator into a Sol-Gel Matrix, *J. Dispers. Sci. Technol.* 26 (2005) 757–761. doi:10.1081/DIS-200063087.
- [59] L.B. Capeletti, J.H.Z. Dos Santos, E. Moncada, Dual-target sensors: the effect of the encapsulation route on pH measurements and ammonia monitoring, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 64 (2012) 209–218. doi:10.1007/s10971-012-2849-9.
- [60] B. Tahirbegi, J. Ehgartner, P. Sulzer, S. Zieger, A. Kasjanow, M. Paradiso, M. Strobl, D. Bouwes, T. Mayr, Fast pesticide detection inside microfluidic device with integrated optical pH, oxygen sensors and algal fluorescence, *Biosens. Bioelectron.* 88 (2016). doi:10.1016/j.bios.2016.08.014.
- [61] W. Cao, Y. Duan, Optical fiber-based evanescent ammonia sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 110 (2005) 252–259. doi:https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.015.
- [62] S. Islam, H. Bakhtiar, S. Naseem, M.S. Bin Abd Aziz, N. Bidin, S. Riaz, J. Ali, Surface functionality and optical properties impact of phenol red dye on mesoporous silica matrix for fiber optic pH sensing, *Sensors Actuators A Phys.* 276 (2018) 267–277. doi:https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.04.027.
- [63] N. V Roik, L.A. Belyakova, M.O. Dziazko, Optically transparent silica film with pH-sensing properties: Influence of chemical immobilization and presence of  $\beta$ -cyclodextrin on protolytic properties of alizarin yellow, *Sensors Actuators B Chem.* 273 (2018) 1103–1112. doi:https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.033.
- [64] L. Brammer, E.A. Bruton, P. Sherwood, Understanding the Behavior of Halogens as Hydrogen Bond Acceptors, *Cryst. Growth Des.* 1 (2001) 277–290. doi:10.1021/cg015522k.

- [65] R.W. Sabnis, *Handbook of Acid-Base Indicators*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [66] I. Bousnoubra, K. Djebbar, A. Abdessemed, T. Sehili, Decolorization of methyl green and bromocresol purple in mono and binary systems by photochemical processes: direct UV photolysis, Acetone/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. A comparative study, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 27710–27725.  
doi:10.1080/19443994.2016.1174741.
- [67] L.L. Vallo, R.T. Laxamana, F.U. Paredes, I.H.J. Arellano, S.D. Arco, Harnessing non-covalent interactions in molecular traps for probable human carcinogen butylated hydroxyanisole, *Mater. Lett.* 159 (2015) 317–320.  
doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.026.
- [68] J. Ilavsky, P.R. Jemian, *{\it Irena}*: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 347–353.  
doi:10.1107/S0021889809002222.
- [69] G. Beaucage, Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering, *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 717–728.  
doi:10.1107/S0021889895005292.
- [70] The CIE Color Appearance Model (1997), CIECAM97s, in: *Color Appear. Model.*, 2013. doi:doi:10.1002/9781118653128.ch15.
- [71] P. Dalgaard, L. Gram, H.H. Huss, Spoilage and shelf-life of cod fillets packed in vacuum or modified atmospheres, *Int. J. Food Microbiol.* 19 (1993) 283–294.  
doi:https://doi.org/10.1016/0168-1605(93)90020-H.
- [72] W. Mokrzycki, M. Tatol, Color difference Delta E - A survey, *Mach. Graph. Vis.* 20 (2011) 383–411.
- [73] H. Kurzweilová, K. Sigler, Fluorescent staining with bromocresol purple: A rapid method for determining yeast cell dead count developed as an assay of killer toxin activity, *Yeast.* 9 (2018) 1207–1211. doi:10.1002/yea.320091107.
- [74] N.M. Balzaretto, *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, 1st ed., UFRGS, 2011.

- [75] M. Rivers, Synchrotron 'pink beam' tomography for the study of dynamic processes, 2016. doi:10.1117/2.1201608.006674.

## ANEXOS

### Gráficos de DRS

Gráficos obtidos pela espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível, para todos os sensores e o indicador púrpura de bromocresol (BCP).

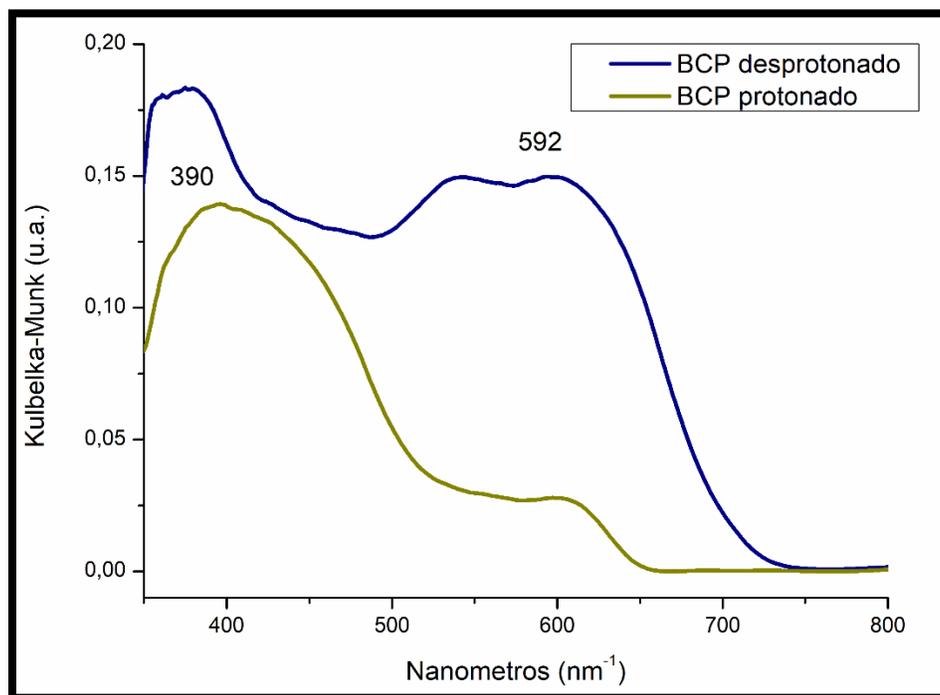
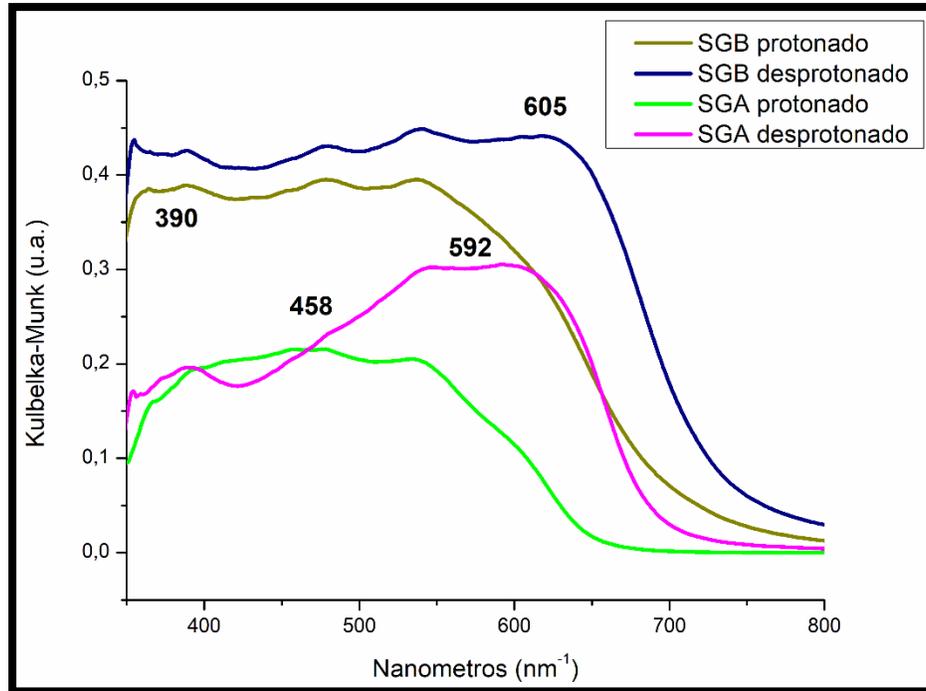


Gráfico de DRS para o indicador BCP pura na forma protonada e desprotonada.



Gráficos de DRS para os sensores SGA e SGB nas formas protonadas e desprotonadas.

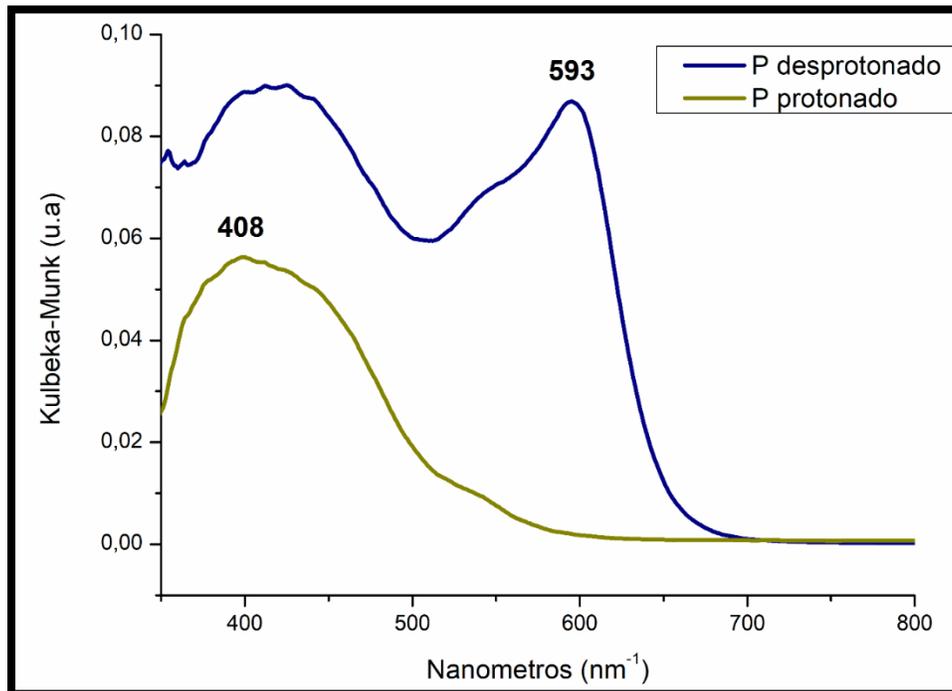


Gráfico de DRS para o sensor P na forma protonada e desprotonada.

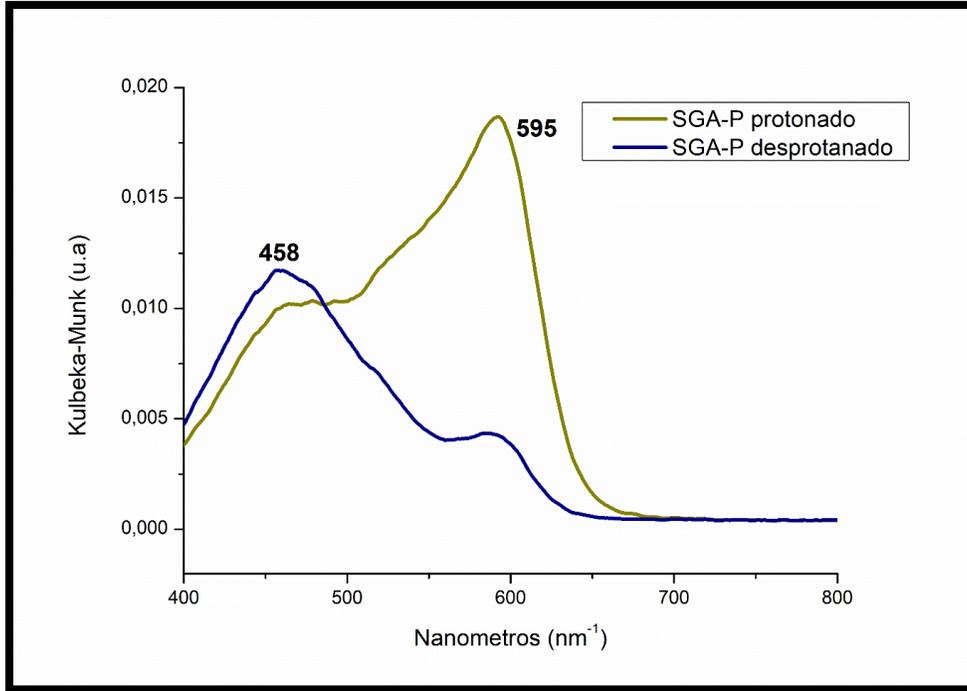


Gráfico de DRS para o sensor P-SGA-P na forma protonada e desprotonada.

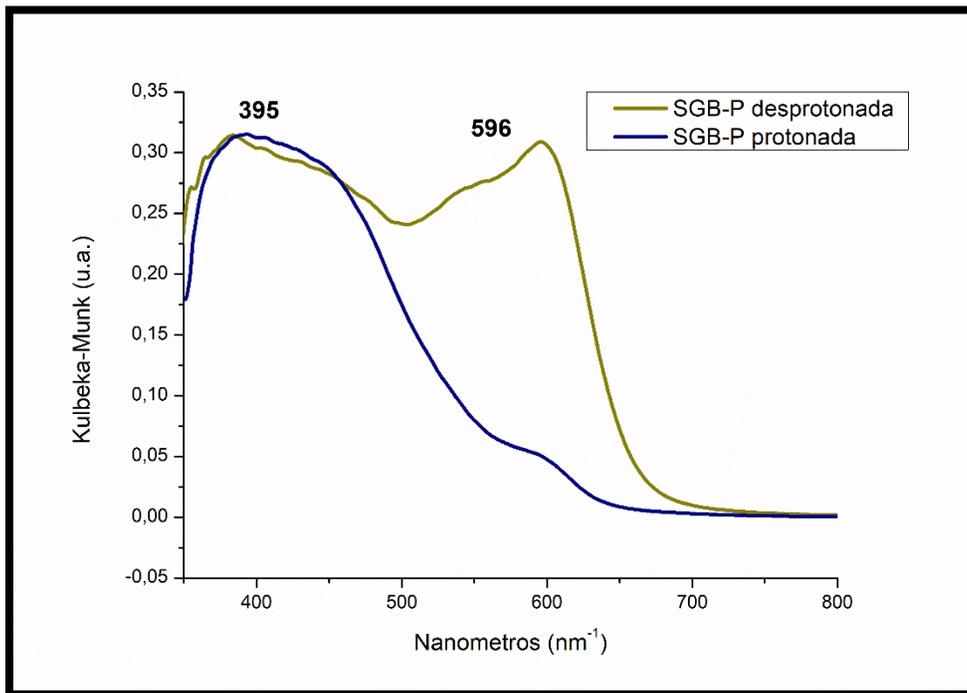
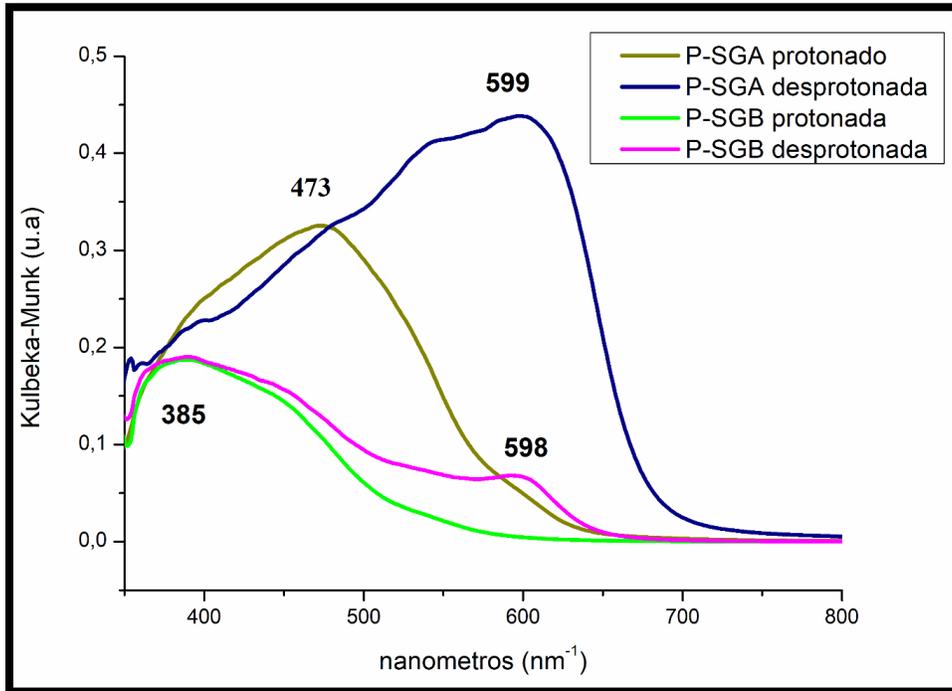
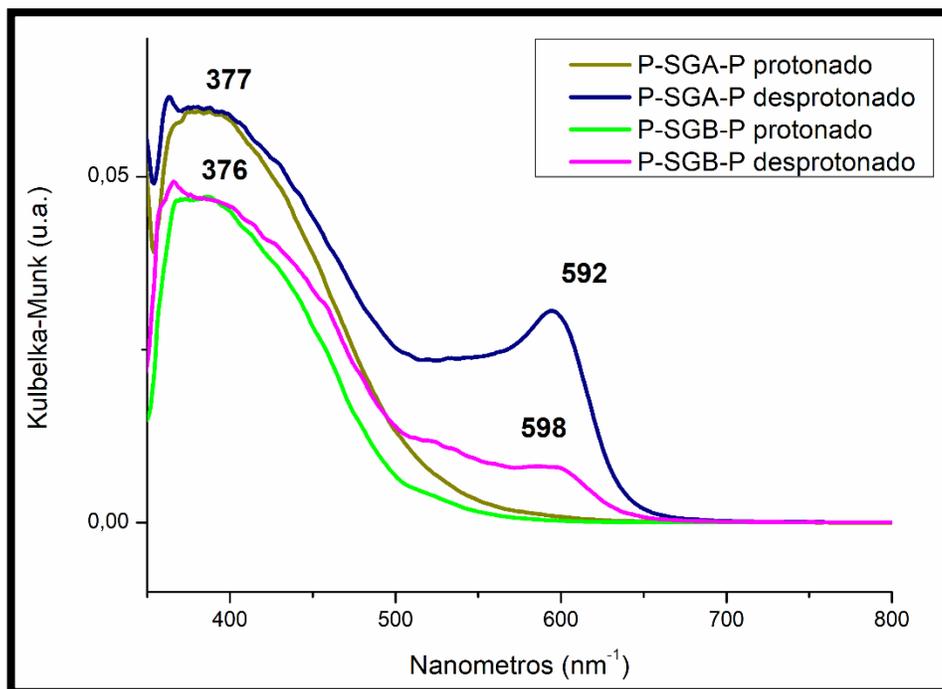


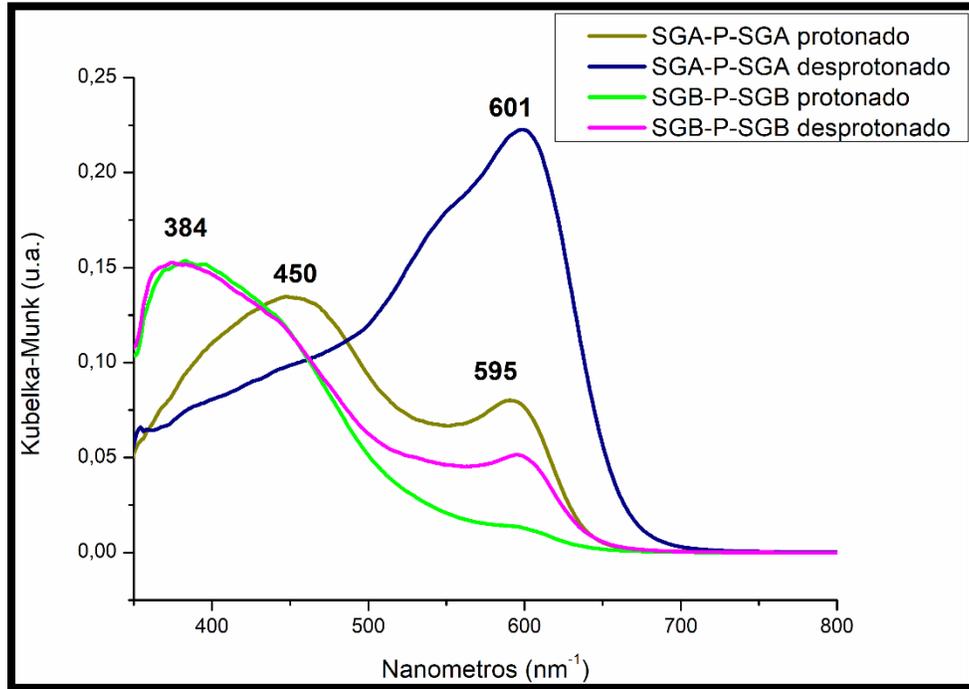
Gráfico de DRS para o sensor SGB-P na forma protonada e desprotonada.



Gráficos de DRS para os sensores P-SGA-P e P-SGB-P nas formas protonadas e desprotonadas.



Gráficos de DRS para os sensores P-SGA-P e P-SGB-P nas formas protonadas e desprotonadas.



Gráficos de DRS para os sensores SGA-P-SGA e SGB-P-SGB nas formas protonadas e desprotonadas.