

Pedro Xavier Figueira Marques

Introdução de Elementos Distintivos em Resinas de Poliéster

Setembro, 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Introdução de Elementos Distintivos em Resinas de Poliéster

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de
Materiais na Especialidade de Biomateriais

Autor

Pedro Xavier Figueira Marques

Orientadores

Professor Doutor Arménio Serra

Professor Doutor Jorge Coelho

Júri

Presidente Professora Doutora Maria Teresa Vieira
Universidade de Coimbra

Doutora Ana Clotilde Fonseca
Universidade de Coimbra

Professora Doutora Ana Paula Piedade
Universidade de Coimbra

Vogais

Professor Doutor Arménio Serra
Universidade de Coimbra

Coimbra, Setembro, 2014

Chi Dura Vince.

À avó Rosalina.

Agradecimentos

Antes de proceder à leitura deste trabalho relativo à introdução de elementos distintivos em resinas de poliéster, gostaria de agradecer toda a ajuda, paciência e motivação dados durante a sua realização, nomeadamente:

Aos meus pais pelo apoio e ajuda incondicional ao longo deste processo, mas, acima de tudo por todos os valores transmitidos, amor e carinho ao longo de uma vida.

À minha irmã pela cumplicidade, ajuda e paciência nos dias de mais trabalho e menos paciência.

À minha família, avós, tios e primos, por todo o apoio e ajuda mesmo quando não estive tão presente quanto gostaria.

A todos os meus amigos, os de agora e os de sempre, que nunca falharam com uma palavra de apoio e com o seu ombro amigo, em particular ao Tiago que se revelou um grande apoio estando do meu lado sempre que precisei.

A todas as pessoas do Departamento de Engenharia Mecânica, em particular às Professoras Teresa Vieira e Paula Piedade pelos conhecimentos transmitidos e ajuda na adaptação quando cheguei ao departamento.

Aos meus orientadores, Professor Doutor Jorge Coelho e Professor Doutor Arménio Serra, pela ajuda e orientação.

A todos os alunos de doutoramento do Departamento de Engenharia Química, sem excepção, que, para além de me receberem de braços abertos, ajudaram-me de forma incondicional sempre que precisei.

A todos eles, eu dedico o meu mais sincero obrigado!

Resumo

As resinas de poliéster são um termoplástico com diversas aplicações práticas. Este polímero combina variadas propriedades: é transparente, translúcido numa alargada gama de comprimentos de onda, acima dos 290 nm, é um dos plásticos mais leves do mercado, com uma densidade com valores entre os 1.040-1.065 g/cm³, apresenta uma boa rigidez e é estável em meios agressivos. As suas aplicações vão desde embalagens de alimentos, lentes de contacto, marcações de estrada, entre outras.

Neste trabalho estudou-se a possibilidade de introdução de elementos distintivos (fluoresceína e vermelho de metilo) em resinas de poliéster por forma a alterar as suas características ópticas quando sujeitas a estímulos externos, como a luz ou variações de pH.

Numa primeira fase foram preparadas moléculas contendo os elementos distintivos para que quando se incorporassem na resina esta pudesse responder aos estímulos pretendidos. A caracterização dessas moléculas foi feita por ¹H RM. Mais concretamente, introduzimos numa molécula de estireno a fluoresceína e o vermelho de metilo.

Após alteradas e isoladas, as moléculas contendo fluoresceína e vermelho de metilo foram introduzidas em resinas de poliestireno sob a forma de provetes, os quais foram analisados por espectrometria de fluorescência e espectrofotometria, para além disso foi estudada a capacidade dos provetes mudarem de cor a diferentes valores de pH. O vermelho de metilo foi também introduzido na superfície dos provetes utilizando uma polimerização superficial, bem como no interior de um hidrogel, para que as suas características fossem exploradas ao máximo.

Palavras-chave: Fluoresceína, Vermelho de Metilo, Fluorescência, Resinas de Poliéster, Polímeros.

Abstract

The polyester resins are a thermoplastic with many practical applications. The material combines an huge variety of polymer properties: it is transparent, translucent over a wide range of wavelengths, is one of lighter plastics in the market, it has density values between 1040-1065 g/cm³, exhibits good stiffness and is stable in aggressive environments. Moreover, these materials can be used in a wide range of applications in different fields, since food wraps, contact lenses, road marks, and more.

In this work, the possibility of introducing distinctive elements (fluorescein and methyl red) in polyester resins in order to change their optical characteristics when exposed to external stimulus, such as light or pH variations was studied.

Initially, molecules containing distinctive elements were prepared. The aim of this procedure is once these elements are incorporated into the resins, the material would be able to respond to an intended stimuli. More specifically, we introduce fluorescein and methyl red in a molecule of styrene. The characterization of these molecules was performed by ¹H NMR.

After the alteration and isolation of the molecules containing fluorescein and methyl red, they were introduced into polystyrene resins in the form of test pieces, which were analyzed by spectrophotometry and fluorescence spectrophotometry. Furthermore, the ability of the test pieces to change their color at different pH was studied. The methyl red was also introduced on the surface of the samples using a surface polymerization, as well as within a hydrogel, so that their characteristics were exploited to the maximum.

Keywords Fluorescein, Methyl Red, Fluorescence, Polyester Resins, Polymers.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vi
1. Introdução	7
1.1 Resinas de Poliésteres	7
1.2 Fluoresceína	8
1.3 Vermelho de Metilo	9
Técnicas de Análise	9
1.4 Espectroscopia UV-VIS	9
1.5 Espectroscopia de Fluorescência	10
1.6 Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN)	10
2. Experimental	12
2.1 Reagentes Utilizados	12
2.2 Síntese da Molécula de Fluoresceína Modificada Para Introdução em Resinas de Poliéster	13
2.2.1. Primeira abordagem	13
2.2.2. Segunda Abordagem	15
2.3 Síntese da Molécula de Vermelho de Metilo Modificada Para Introdução em Resinas de Poliéster	17
2.4 Introdução dos Elementos Distintivos em Resinas de Poliéster	19
2.4.1. Provetes	19
2.4.2. Polimerização Superficial por Plasma	20
2.4.3. Síntese de Hidrogel Contendo Vermelho de Metilo	21
3. Resultados e discussão	23
3.1 Introdução de Fluoresceína em Resinas de Poliéster	23
3.2 Introdução de Vermelho de Metilo em Materiais Poliméricos	27
4. Conclusão	31
5. Referências bibliográficas	33
Anexos	35
Anexo A	35
Anexo B	36
Anexo C	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado da síntese de uma resina de poliestireno	7
Figura 2 - Estrutura de uma molécula de fluoresceína	8
Figura 3 - Esquema simplificado de uma molécula de vermelho de metilo.....	9
Figura 4 - Esquema da alteração desejada na molécula de fluoresceína ^[4]	13
Figura 5 - Coluna de cromatografia.....	14
Figura 6 - Placas cromatografia de camada fina antes (a) e após (b) o produto passar na coluna de cromatografia	15
Figura 7 - Placa de cromatografia de camada fina antes e depois da passagem na coluna de cromatografia.....	16
Figura 8 - Esquema da alteração da molécula de vermelho de metilo	18
Figura 9 - Placa de cromatografia de camada fina contendo o vermelho de metilo arrastado por di-cloro metano	18
Figura 10 - Espectro de ¹ H RMN da molécula de fluoresceína alterada.....	24
Figura 11 - Provetes fotografados sob luz UV, A) e B) são provetes de fluoresceína pura, C) é um provete com fluoresceína alterada na sua estrutura	24
Figura 12 - Provetes contendo fluoresceína, após sofrer envelhecimento (A) e sem sofrer envelhecimento (B).....	25
Figura 13 - Esquema da análise dos provetes em espectroscopia de fluorescência	25
Figura 14 - Espectros de fluorescência de três provetes diferentes.....	26
Figura 15 - Gráfico de ¹ H RMN da molécula de vermelho de metilo alterada	27
Figura 16 - Solução de vermelho de metilo alterado antes e após a adição de ácido à solução.....	28
Figura 17 - Provete com vermelho de metilo à superfície mergulhado num ácido orgânico	29
Figura 18 - Hidrogel antes (A) e após a introdução de ácido na solução (B).....	30

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados ao longo do trabalho experimental	12
---	----

1. INTRODUÇÃO

1.1 Resinas de Poliésteres

As resinas de poliésteres insaturados, muitas vezes designadas apenas por resinas de poliéster, são misturas poliméricas termoplásticas que se caracterizam por uma grande versatilidade estrutural. Alterando a natureza e/ou as proporções das matérias primas utilizadas na sua formulação, é possível obter um alargada gama de propriedades. Isto faz com que sejam uma classe de produtos cada vez mais utilizada nas indústrias têxtil, automóvel e biomédica, devido ao seu baixo custo, facilidade de processamento, facilidade de combinação com reforços, cura rápida e boas propriedades mecânicas.^[1]

A par das poliuretanas, as resinas de poliésteres são dos polímeros reticulados mais usados nos dias de hoje.

Estas resinas são sintetizadas através de uma polimerização em cadeia por radicais livres entre monómeros de estireno e moléculas poliméricas de poliéster insaturado (Figura 1). O estireno actua como agente de ligação das moléculas de poliéster adjacentes, assumindo o papel de agente reticulante.^[2]

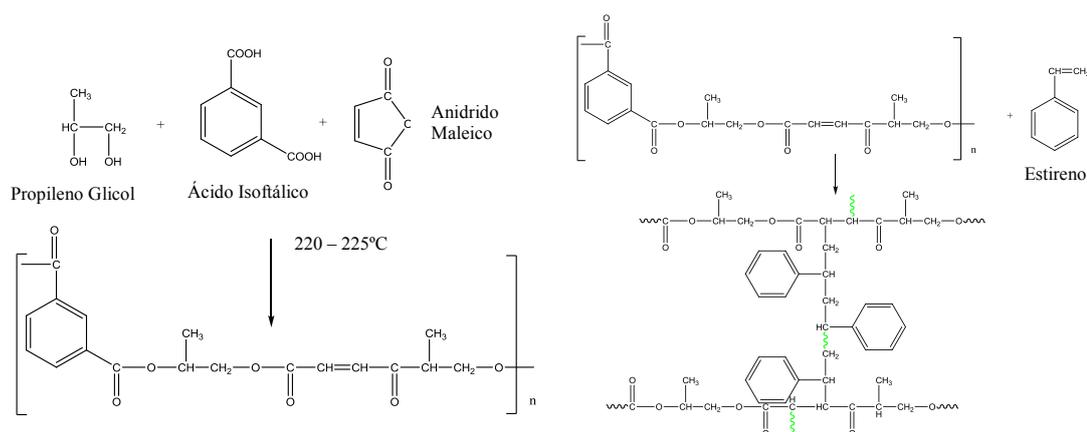


Figura 1 - Esquema simplificado da síntese de uma resina de poliestireno

Graças aos diversos tipos de reacções químicas envolvidas na produção destas resinas e à variedade de aplicações, a pesquisa e o progresso neste material dá-se a uma grande velocidade, fazendo dele um importante componente dos materiais poliméricos.

Neste trabalho, vai ser adicionado às cadeias poliméricas estireno alterado com os elementos distintivos, que irá funcionar como agente reticulante, dando estabilidade e cor ao polímero.

Esta abordagem não está presente na literatura, sendo que se poderá alcançar uma inovação na utilização das resinas de poliéster.

Estes aditivos, em especial a fluoresceína, poderão vir a ser introduzidos nas tintas usadas na marcação das estradas, ficando estas com propriedades fluorescentes, facilitando a circulação automóvel durante a noite.

1.2 Fluoresceína

A fluoresceína e seus derivados são os reagentes fluorescentes mais comuns na pesquisa biológica, sendo usados em marcação biológica e imagiologia, isto devido ao seu baixo custo, alta absorvidade, excelente rendimento quântico de fluorescência e aprovação para utilização *in vivo* por parte da *FDA*. É também usada na construção de sensores ópticos para diferentes moléculas alvo.

Apesar de tudo isto o seu uso é limitado devido à foto degradação, esta foto degradação é explicada pela vulnerabilidade dos dois grupos fenol presentes na molécula que são altamente suscetíveis de serem atacados por radicais livres, formando radicais fenol (Figura 2).^[4]

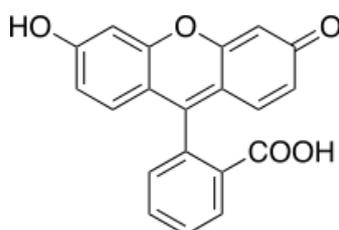


Figura 2 - Estrutura de uma molécula de fluoresceína

1.3 Vermelho de Metilo

O vermelho de metilo é um corante *azo* que é caracterizado pela presença de um ou mais grupos *azo* ($-N=N-$), é dos corantes mais utilizados na indústria, sendo usado em aplicações têxteis, alimentares e cosméticos (Figura 3).^[5]

O vermelho de metilo é um corante indicador de pH, que se torna vermelho em soluções ácidas, mantendo-se amarelo em meio alcalino.

Esta alteração de cor é possível graças ao átomo de oxigénio destacado na Figura 3, este átomo em meio básico está desprotonado, ou seja, com carga negativa pois separou-se do átomo de hidrogénio. Introduzindo iões H^+ no sistema para tornar o pH ácido, a cor do composto altera-se, pois os iões vão-se juntar ao átomo de oxigénio, protonando-o.

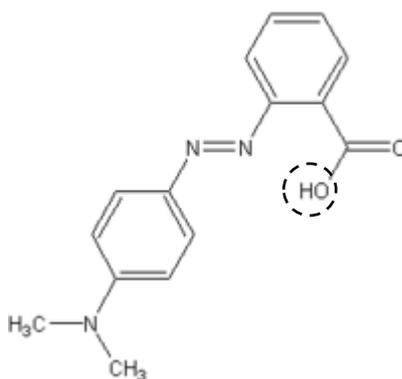


Figura 3 - Esquema simplificado de uma molécula de vermelho de metilo

Técnicas de Análise

1.4 Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas de análise mais usadas, devido à sua facilidade de uso, custo relativamente baixo e elevado número de aplicações. Os procedimentos envolvem medidas diretas de amostras que

absorvem radiação, medidas após derivação química e acoplamento a diversas técnicas ou processos, entre eles estão, por exemplo, a cromatografia e as análises de fluxo.

A quantificação de substâncias por espectroscopia é fundamentada na lei de Lambert-Beer que nos dá as bases matemáticas para medidas de absorção de radiação por parte das amostras, estando elas no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. [6]

1.5 Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência ocorre quando um eletrão, após ser excitado para um nível energético superior por ação de qualquer fonte de energia, regressa ao seu nível de energia de origem emitindo um fóton de luz.

Uma vez que o meio envolvente desempenha um papel muito importante nos fenómenos de fluorescência, atualmente, as moléculas fluorescentes são muito usadas na investigação de sistemas físico-químicos, biológicos e bioquímicos. [10]

A espectroscopia de fluorescência é um tipo de espectroscopia eletromagnética que analisa a fluorescência de uma amostra. Esta análise envolve o resultado da absorção de energia e emissão de parte desta energia sob a forma de luz de baixa energia, normalmente, luz visível. A emissão de luz ocorre devido à excitação de eletrões nas moléculas de certos compostos, normalmente usando luz ultravioleta.

O princípio teórico baseia-se no facto da luz emitida ser proporcional à concentração do composto analisado. A forma de luz emitida tem, quase sempre, comprimento de onda maior de que a luz absorvida, Lei de Stokes. [11]

1.6 Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica de espectrometria utilizado no estudo de estruturas poliméricas, podendo estas estruturas estar em solução ou no estado

sólido. A caracterização do polímero é feita combinando os dados associados ao desvio químico com o desdobramento *spin-spin*. Esta técnica tem como princípio de funcionamento o facto de um campo magnético externo ser gerado e com isso emitir energia electromagnética. O núcleo atómico, formado por protões e neutrões, na presença de um campo magnético externo tende a alinhar-se com o campo aplicado. Os núcleos magnéticos que apresentam *spin* nuclear não nulo podem ser orientados no mesmo sentido ou no sentido oposto ao campo aplicado.

Quando os núcleos são irradiados por radiação electromagnética, o seu *spin* passa para um nível de energia mais elevado e a energia absorvida é emitida pelo núcleo, sendo depois quantificada e representada num espectro de RMN.

As ligações covalentes entre os átomos de uma molécula geram feitos de blindagem, o que interfere com os fenómenos de ressonância magnética. Assim, quanto maior for a densidade de electrões em redor de um protão, maior é o efeito de blindagem, e conseqüentemente, menor é a intensidade do campo magnético gerado pela molécula. ^[7,8]

Teoricamente, deveria aparecer apenas um pico para cada grupo funcional, na prática isso não acontece, uma vez que o núcleo está circundado por uma nuvem de electrões, que varia com o meio ambiente. ^[9]

Cada protão, dependendo da sua posição molecular, terá uma posição diferente no espectro de RMN, ou seja, diferentes deslocamentos químicos.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes Utilizados

Na tabela seguinte estão indicados todos os reagentes usados ao longo do trabalho, não só na alteração das moléculas contendo os elementos distintivos e na polimerização das resinas de poliestireno, mas também nas análises de ^1H RMN, revestimento de provetes, entre outras reações.

Tabela 1 - Reagentes utilizados ao longo do trabalho experimental

	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Massa Volúmica (g/cm ³)	Massa Molar (g/mol)
Fluoresceína - FL	315	-	1,602	332,31
Vermelho de Metilo - MR	180	-	-	269,30
Tetraidrofurano - THF	-108	44	0,889	72,11
Hidróxido de Amónio Tetrabutil	-	-	-	259,47
Clorofórmio	-63,5	61,2	1,480	119,38
p-Cloro Metil Estireno	-	229	1,083	152,62
Hexano	-95	69	0,6548	86,18
Acetato de Etilo	-83,6	77,1	0,897	897,00
Diclorometano	-96,7	39,6	1,330	84,93
Carbonato de Potássio	891	-	2,290	138,26
Iodeto de Potássio	681	1330	3,120	166,00
Ácido Clorídrico - CA	-	-	1,180	36,46
Ácido Cítrico	153	175	1,660	192,12
Estireno - ST	-	145	0,909	104,15
Dimetilformamida - DMF	-61	153	0,944	73,09
Hidroxietilmetacrilato - HEMA	-12	67	1,073	130,14

Neste trabalho vamos procurar introduzir nas resinas de poliésteres moléculas que sejam fluorescentes ou que respondam a variações de pH constituindo assim materiais poliméricos com capacidade de responderem a estímulos.

2.2. Síntese da Molécula de Fluoresceína Modificada Para Introdução em Resinas de Poliéster

2.2.1. Primeira abordagem

Para que a fluoresceína e o vermelho de metilo se consigam ligar de forma específica às resinas de poliestireno, é necessário que sejam incorporados numa molécula de estireno, com grupos funcionais nas extremidades da molécula capazes de se ligar ao polímero. Na figura 4, está esquematizado o caminho que se pretende seguir na alteração de uma molécula contendo fluoresceína. ^[4]

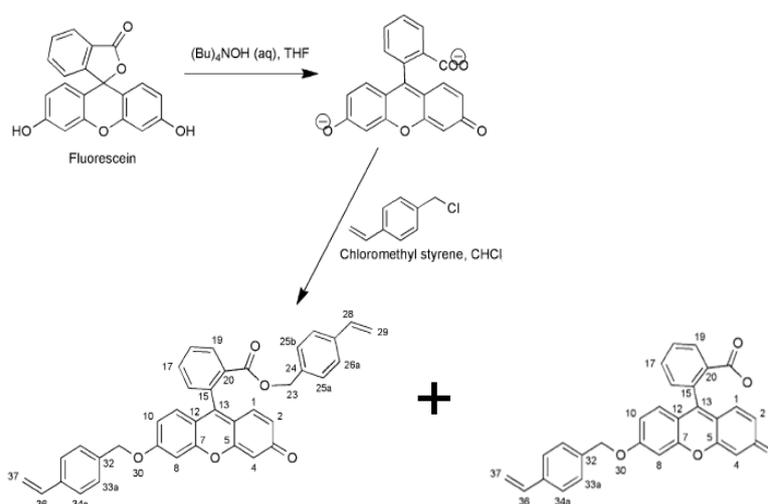


Figura 4 - Esquema da alteração desejada na molécula de fluoresceína ^[4]

Numa primeira fase foi dissolvido 0,33g de fluoresceína com uma concentração de 1mmol em 7 ml de THF. Preparou-se uma solução aquosa a 40% (p/v) de hidróxido de amónio tetrabutilo (Bu₄NOH, 1,2g em 3ml de água), adicionou-se à fluoresceína diluída em THF e deixou-se a reagir durante duas horas. No final destas duas horas evaporaram-se os solventes.

O produto seco foi dissolvido em 5ml de clorofórmio (CHCl₃), e a solução foi arrefecida a 5°C. Adicionou, gota a gota, 0,25ml de p-cloro-metil estireno (2mmol). A amostra foi mantida em agitação a 5°C durante 1h, e à temperatura ambiente durante 18h.

Após as 18h de reação à temperatura ambiente, adicionou-se água destilada à solução e separou-se a fase orgânica. Após esta separação, usou-se de novo clorofórmio para dissolver o produto e purificou-se a amostra através do uso de cromatografia em gel.^[4]

Cromatografia

A cromatografia em gel é um método de separação físico-químico. Este método consiste na migração diferencial dos vários componentes de uma mistura, devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre estas duas fases, faz da cromatografia uma técnica com diversas aplicações.^[12] Esta técnica permite-nos retirar o material não reagido da amostra, ficando apenas o material com interesse para o trabalho (Figura 5).

Neste trabalho a fase estacionária é sílica, sendo que a fase móvel é o produto da reação anterior que vai ser arrastado na coluna por uma solução de acetato de etilo e dicloro metano numa proporção de 2:1.

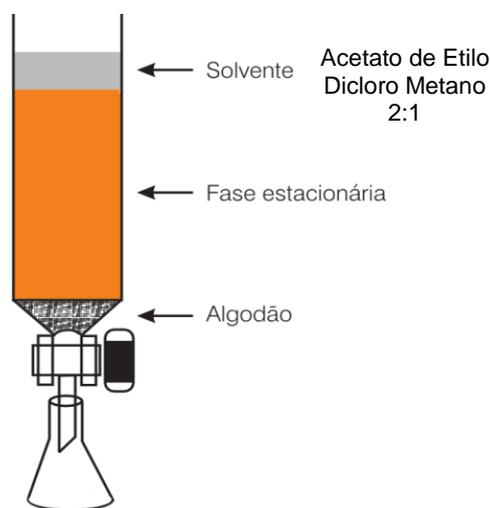


Figura 5 - Coluna de cromatografia

Antes de se passar à coluna em grande escala, foi feita uma cromatografia de camada fina usando placas de cromatografia de camada fina (TLC, *Thin Layer Chromatography*), onde o conceito é o mesmo, mas serve apenas para ver as fases presentes na amostra.

Na figura 6, temos o exemplo de uma amostra de fluoresceína antes da purificação em coluna de cromatografia e após a passagem pela referida coluna.

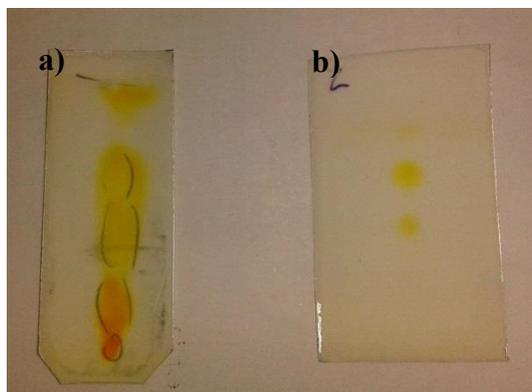


Figura 6 - Placas cromatografia de camada fina antes (a) e após (b) o produto passar na coluna de cromatografia

¹H RMN

Após retiradas as amostras com interesse, os solventes foram evaporados, o produto final foi diluído em clorofórmio e analisado pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear.

O espectro resultante desta análise está em Anexo A.

2.2.2. Segunda Abordagem

Como na primeira abordagem, num balão foi dissolvido 0,33g de fluoresceína (1mmol) em 7 ml de THF. Adicionou-se a mesma solução de 40% Bu₄NOH (1,2g em 3ml de H₂O), no entanto, agora deixou-se reagir durante a noite a uma temperatura de 50°C. Era expectável que este passo desse origem a um maior rendimento da reacção. Evaporaram-se os solventes. O produto da reacção parece-se com um óleo.^[4]

De seguida, juntou-se 170mg de carbonato de potássio (73,5 mmol), 61mg de iodeto de potássio (22,2 mmol) e 4 ml de acetonitrilo [13]. A esta solução foi adicionado 0.25 ml de p-cloro-metilestireno gota a gota, subiu-se a temperatura aos 60°C e deixou-se a reagir durante 24h.

Após o tempo de reação preparou-se uma solução com 2,5 ml de água destilada, 0,12 ml de ácido clorídrico para extrair a primeira fase orgânica do sistema.

Após extrair a primeira fase orgânica, adicionou-se 5 ml de acetato de etilo para que a segunda fase orgânica fosse igualmente extraída. Os dois produtos de extração foram misturados e lavados, numa primeira fase usando 20 ml de uma solução aquosa de carbonato de potássio a 3% (p/v), e posteriormente, numa solução aquosa de 20 ml com 5% (p/v) de ácido cítrico.

Evaporaram-se os solventes, e assim obteve-se o produto final impuro.

Cromatografia

Como na primeira abordagem fez-se a cromatografia à amostra preparada para purificar a amostra.

Começou-se por analisar as fases de interesse em placas de cromatografia de camada fina.

A fase móvel usada foi uma solução de dicloro metano e acetato de etilo na proporção de 2:1.

Analisando os resultados da figura 7, é possível afirmar que em há duas zonas que nos interessam, sendo elas as que têm uma cor mais viva na placa de cromatografia de camada fina, ou seja, foi necessário recorrer à coluna de cromatografia para separar estas duas zonas de interesse.



Figura 7 - Placa de cromatografia de camada fina antes e depois da passagem na coluna de cromatografia

Após fazer a nossa amostra contendo fluoresceína passar na coluna de cromatografia gel em sílica, foi possível separar as duas zonas de interesse. Estas amostras foram, posteriormente, analisadas em ^1H RMN.

^1H RMN

O produto da reacção foi dissolvido em clorofórmio e analisado em RMN, estando o espectro resultante em Anexo B.

2.3. Síntese da Molécula de Vermelho de Metilo Modificada Para Introdução em Resinas de Poliéster

Para alterar a molécula de vermelho de metilo, seguiu-se o caminho usado na segunda abordagem para alterar a molécula de fluoresceína, uma vez que foi uma reacção que deu os resultados desejados.

Começou-se por dissolver 0,27g de vermelho de metilo em 7ml de THF.

Adicionou-se a solução de 40% (p/v) Bu_4NOH (1,2g em 3ml de H_2O) e deixou-se a reagir durante a noite a uma temperatura de 50°C .

De seguida juntou-se à solução 170mg de carbonato de potássio (73,5 mmol), 61mg de iodeto de potássio (22,2 mmol) e 4 ml de acetonitrilo. A esta solução foi adicionado 0,25 ml de p-cloro metil estireno gota a gota, subiu-se a temperatura aos 60°C e deixou-se a reagir durante 24h.

Após o tempo de reacção preparou-se uma solução com 2,5 ml de água destilada, 5 ml de acetato de etilo e 0,12 ml de ácido clorídrico, usou-se esta solução para extrair a primeira fase.

Após extrair a primeira fase orgânica, adicionou-se 5 ml de acetato de etilo para que a segunda fase orgânica fosse igualmente extraída. Os dois produtos de extração foram misturados e lavados, numa primeira fase usando 20 ml de uma solução aquosa de

carbonato de potássio a 3% (p/v), e posteriormente, numa solução aquosa de 20 ml com 5% (v/v) de ácido cítrico.

Os solventes foram evaporados.

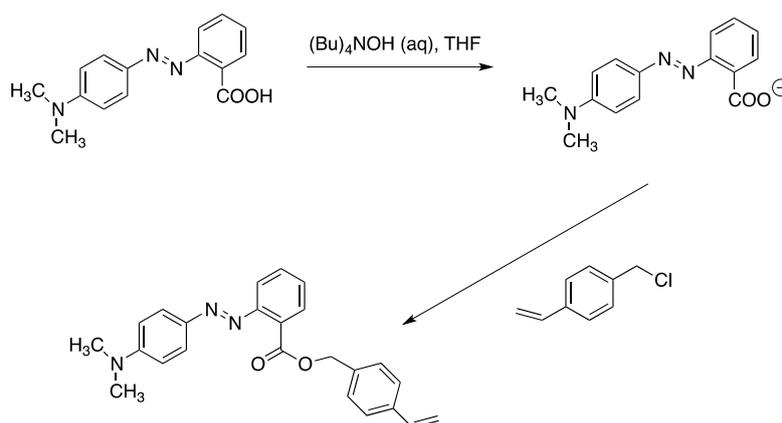


Figura 8 - Esquema da alteração da molécula de vermelho de metilo

Cromatografia

Para fazer uma primeira análise ao vermelho de metilo alterado, fez-se, numa primeira fase, a cromatografia em placas de cromatografia de camada fina. Este teste permitiu-nos perceber se seria necessário recorrer à coluna de cromatografia para separar as fases da amostra.

A fase móvel utilizada, neste caso, foi o diclorometano.

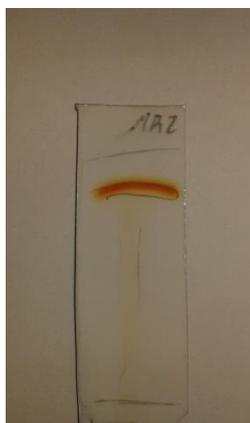


Figura 9 - Placa de cromatografia de camada fina contendo o vermelho de metilo arrastado por dicloro metano

Analisando a figura 9, repara-se que não será necessário colocar o produto na coluna de cromatografia, uma vez que é todo arrastado da mesma forma, não havendo maneira de o separar. É também expectável que a maior parte do material tenha reagido.

¹H RMN

O produto obtido na reacção descrita acima foi dissolvido em clorofórmio e analisado por ¹H RMN, estando o espectro desta análise em Anexo C.

2.4. Introdução dos Elementos Distintivos em Resinas de Poliéster

Após alterar as moléculas da fluoresceína e do vermelho de metilo, estas foram introduzidas em resinas de poliéster e a mistura polimerizada. Numa primeira fase, estes elementos foram introduzidos em provetes simples (6,0 x 1,5 x 0,3 cm), para que se estudasse a fluorescência, ou a alteração de cor com o pH.

Numa fase mais adiantada, criou-se um hidrogel contendo vermelho de metilo, para confirmar a alteração de cor quando em contacto com soluções a diferentes pH.

2.4.1. Provetes

Preparou-se uma *solução mãe* de fluoresceína alterada e outra de fluoresceína pura.

Assim sendo, dissolveu-se 0,25mg de fluoresceína em 3ml de estireno. Desta solução retira-se 100µl e adiciona-se 3ml de estireno, ficando esta última solução com uma concentração de 1,67µg de fluoresceína por ml de estireno, solução 1.

À solução de fluoresceína sem ser alterada (pura) em THF, deu-se a designação de solução 2, sendo que esta solução tem a mesma concentração da anterior, ou seja, 1,67µg de fluoresceína pura por ml de THF.

Nesta fase foram polimerizados quatro tipos de provetes, alterando apenas a quantidade de fluoresceína pura e alterada presentes em cada um: A - 100µl da solução 2; B - 50µl da solução 2; C - 100µl da solução 1; D - 50µl da solução 1.

A todas as concentrações de fluoresceína pura e alterada, foram adicionadas 1,2ml de estireno, 3g de resina de poliéster, composta por ácido succínico, ácido fumárico e dietilenoglicol, e 1 gota de PMEK que é o catalisador da reacção, envolveu-se tudo muito bem e deixou-se durante 12h a 80°C numa estufa para ocorrer a reacção de cura.

Espectroscopia de Fluorescência

Os provetes contendo fluoresceína foram analisados por espectroscopia de fluorescência. Para além disso foi também analisado um provete não contendo qualquer elemento distintivo (branco).

O comprimento de onda de excitação foi de, aproximadamente, 490nm e foi analisado o espectro de emissão.

A análise foi feita colocando o provete directamente na célula de leitura e foi analisado um provete de cada vez, uma vez que o aparelho não permite colocar mais do que um provete em simultâneo.

A análise foi feita no aparelho Perkin Elmer LS45.

2.4.2. Polimerização Superficial por Plasma

Uma vez que nos provetes preparados anteriormente, o vermelho de metilo não alterava a sua cor com as alterações de pH, decidiu-se colocar este elemento distintivo apenas na superfície dos provetes.

Esta técnica consiste em irradiar os provetes sem qualquer elemento distintivo com plasma durante 60 segundos, o que vai criar radicais na sua superfície.

Primeira Abordagem

Após este tempo os provetes já atacados por plasma foram mergulhados numa solução contendo 25ml de THF, 2,275g de estireno e 50mg ou 10mg de vermelho de metilo, ficando a 60°C e em agitação durante 24h.

Após as 24h, os provetes são lavados com água corrente e mergulhados em água durante alguns minutos.

Segunda Abordagem

Na primeira abordagem o THF atacou os provetes deixando-os estalados, assim sendo, usou-se um solvente menos agressivo para com as resinas de estireno.

Nesta abordagem, os provetes já irradiados por plasma, foram mergulhados em 1ml de hidroxietil metacrilato, 4,5ml de etanol, 4,5ml de água destilada e 50mg ou 10mg de vermelho de metilo. De notar que o HEMA antes de ser usado na solução foi passado em colunas de sílica.

2.4.3. Síntese de Hidrogel Contendo Vermelho de Metilo

Para que a alteração de pH se estenda ao interior do polímero, é necessário criar um polímero que permita a entrada de água no seu interior, assim, incorporou-se vermelho de metilo num hidrogel.

Começou por se dissolver 12mg de vermelho de metilo em acetona (o mínimo para que fosse possível dissolver o vermelho de metilo). Adicionou-se 75ml de água destilada.

Pesou-se para um balão de três entradas 7,5g de acrilamida, 2,4g de cloruro de (3-acrilamidopropil) trimetilamónio (APTAC) e 25mg de persulfato de potássio (KPS, que funciona como iniciador). Adicionou-se a solução de água destilada, acetona e vermelho de metilo.

Colocou-se o balão num banho a 45°C com uma atmosfera de azoto.

Após três horas era esperado que o gel já estivesse formado, no entanto não se verificou. Para ultrapassar esta dificuldade, adicionou-se 50mg de um outro iniciador (ACAV) e aumentou-se a temperatura da reacção para os 70°C.

Deixou-se reagir durante três horas.

Precipitou-se o polímero e lavou-se abundantemente com acetona.

O polímero resultante foi seco numa estufa durante 24 horas e moído.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Introdução de Fluoresceína em Resinas de Poliéster

A fluoresceína, sendo um composto com muita fluorescência associada, permite obter uma resposta utilizando pequeníssimas quantidades de material.

A primeira abordagem feita para alterar a molécula de fluoresceína, não correu como desejado, sendo comprovado pela análise ao gráfico de RMN presente em Anexo A, onde se atesta o facto de haver pouco material reagido.

Uma vez que a 1ª reacção não teve resultados satisfatórios, fez-se algumas alterações à reacção química em estudo. As alterações visaram aumentar o tempo de reacção, bem como a temperatura da mesma, por forma a facilitar a reacção.

Neste segundo caso, o gráfico obtido após análise em RMN já apresenta mais produto reagido, como se comprova pela figura 10. Na figura 10, estão representados os picos originados pelo hidrogénio presentes na ligação dupla assinalada.

Importa também referir que nesta altura, as moléculas de fluoresceína já estão sob a forma que se pretende. Podendo ser moléculas disubstituídas, se a ligação dupla estiver em ambas as extremidades da molécula ou monosubstituídas se estiver apenas numa das extremidades da molécula.

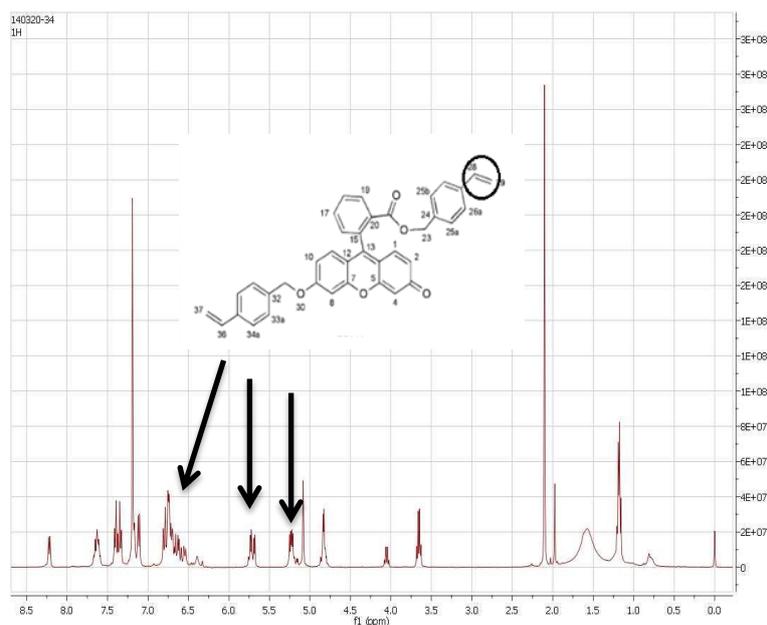


Figura 10 - Espectro de ^1H RMN da molécula de fluoresceína alterada

Há, no gráfico acima, alguns picos referentes aos solventes usados na reacção, não tendo estes qualquer interesse para o estudo em causa.

Após alterada a molécula, passou-se à produção de provetes de resina de poliéster com as moléculas de estireno alteradas com a fluoresceína a servirem de agente reticulante. Este facto faz com que a fluoresceína alterada fique presa no interior da resina, não havendo hipóteses de se dar a migração da mesma no interior do polímero.

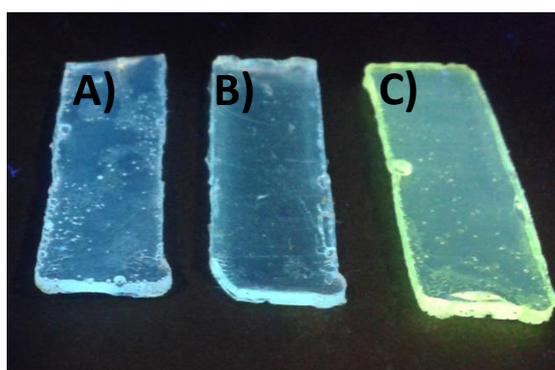


Figura 11 - Provetes fotografados sob luz UV, A) e B) são provetes de fluoresceína pura, C) é um provete com fluoresceína alterada na sua estrutura

Na figura 11, estão presentes três tipos de provetes, sendo que, o A e B são provetes com 100 e 50 μl da solução de fluoresceína pura, e C é o provete contendo 50 μl da solução de fluoresceína alterada. Analisando a figura é facilmente observada a olho nu a diferença

entre a fluorescência dos provetes com fluoresceína pura e alterada, apesar disso é importante analisar a fluorescência com uma técnica mais eficaz.

Antes de se analisar a fluorescência estudou-se a degradabilidade da fluoresceína quando atacada directamente por radiação UV, para isso, colocou-se um provete (D) contendo fluoresceína durante 4 dias (96 horas) numa câmara de envelhecimento, o resultado está na figura 12.

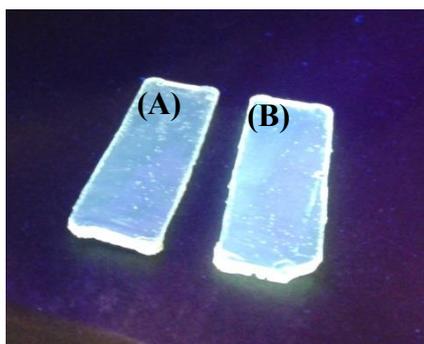


Figura 12 - Provetes contendo fluoresceína, após sofrer envelhecimento (A) e sem sofrer envelhecimento (B)

Com base na figura 12, em que os provetes foram fotografados sob uma luz UV, nota-se que o provete da esquerda, o que sofreu envelhecimento, perdeu alguma fluorescência, mantendo, ainda assim, elevada fluorescência. A perda de fluorescência não pode ser quantificada pois os provetes continuam com elevada fluorescência, impossibilitando a sua leitura.

A análise dos provetes por espectroscopia de fluorescência revelou-se um problema, uma vez que os provetes colocados directamente na célula de análise dispersavam demasiada luz para o receptor, o que fazia o sinal saturar, como demonstra o esquema da figura seguinte.

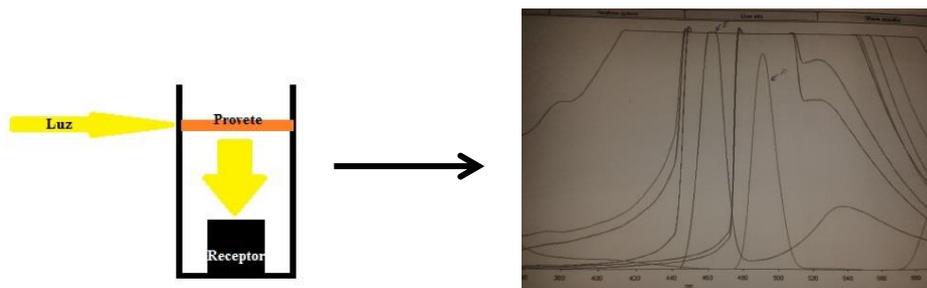


Figura 13 - Esquema da análise dos provetes em espectroscopia de fluorescência

Para que isto deixasse de ocorrer, foi necessário diluir ao máximo as soluções de fluoresceína. Numa primeira fase, cada provete tinha cerca de 366,7 μ g de fluoresceína, para que a fluorescência pudesse ser estudada, reduziu-se a quantidade de fluoresceína para com cerca de 0,167 μ g por provete. Com valores intermédios de fluoresceína no provete, não foi possível medir a fluorescência da amostra devido à saturação do sinal. Esta diferença de quantidade de fluoresceína nos provetes indica-nos a enorme fluorescência deste composto.

Após todas as diluições e ficando os provetes com o mínimo de fluoresceína (0,167 μ g) para que fosse possível analisar a fluorescência, obteve-se o seguinte gráfico. Sendo que o branco é um provete sem fluoresceína para fazer o controlo da análise.

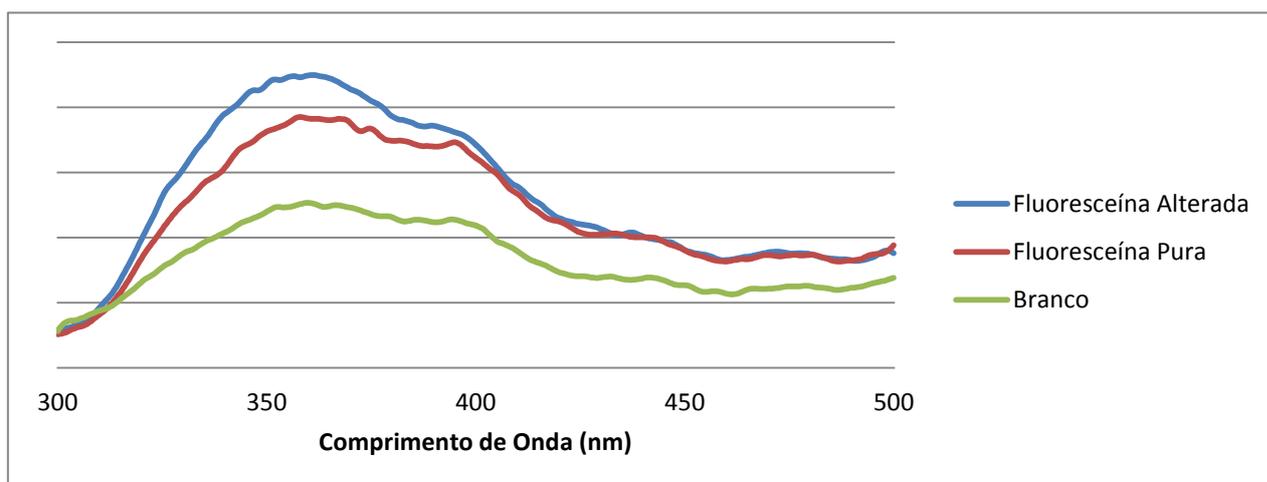


Figura 14 - Espectros de fluorescência de três provetes diferentes

Analisando o gráfico da figura 14, onde se analisou um provete contendo 50 μ l da solução de fluoresceína alterada, outro contendo 50 μ l da solução de fluoresceína pura e outro sem qualquer elemento distintivo, é possível afirmar, que, de facto a fluoresceína manipulada neste trabalho, apresenta melhores resultados de fluorescência.

Foi também analisada a fluorescência de fluoresceína em solução líquida com a mesma concentração que os provetes. Observou-se que, para concentrações iguais de fluoresceína (provetes e solução), o gráfico da solução não saturava como acontecia com os provetes, o

que nos indica que a resina de poliéster dos provetes tem influência no facto de a curva de fluorescência saturar. Este gráfico, atesta que as resinas de poliéster, por si só, emitem fluorescência, não estando esse fenómeno dependente da presença de fluoresceína na resina.

3.2. Introdução de Vermelho de Metilo em Materiais Poliméricos

Neste trabalho, o caminho seguido para a alteração da molécula de vermelho de metilo, foi em tudo semelhante à de fluoresceína já analisada anteriormente, no entanto a finalidade teve algumas diferenças.

A molécula de vermelho de metilo foi alterada utilizando a mesma reacção que foi usada na segunda abordagem da alteração da molécula de fluoresceína.

No final da reacção, e paralelamente ao que sucedeu com a fluoresceína, a amostra foi analisada por ressonância magnética nuclear.

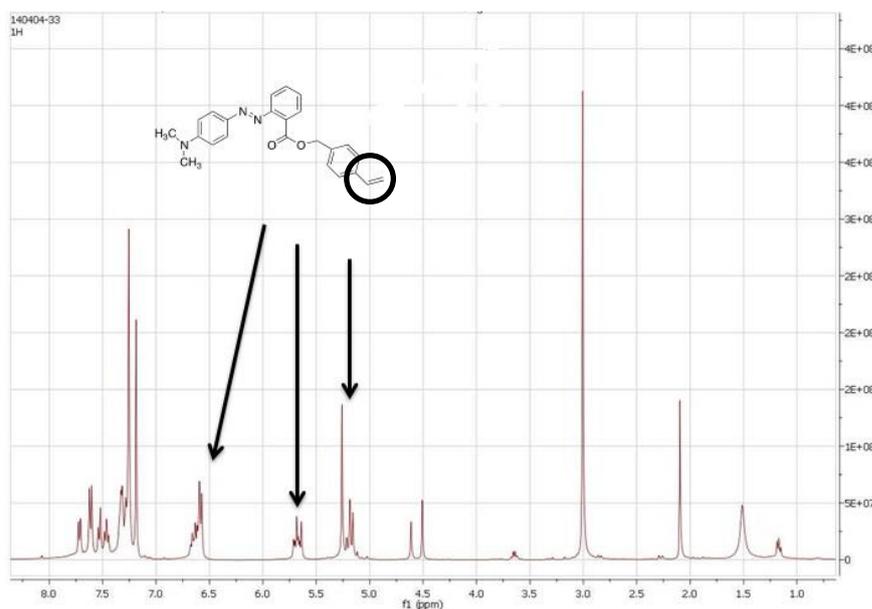


Figura 15 - Gráfico de ^1H RMN da molécula de vermelho de metilo alterada

Para confirmar, se de facto, a molécula de vermelho de metilo foi alterada como era desejado, mais uma vez, procurou-se os picos originados pela ligação dupla destacada na

figura 15. Estes picos indicam-nos, que a molécula de vermelho de metilo se associou à molécula de estireno.

Após alterada a molécula, foi necessário confirmar se esta mantinha a sua característica de mudar de cor (amarelo para vermelho), com a diminuição do pH. Assim sendo, dissolveu-se uma pequena quantidade de vermelho de metilo alterado em THF e adicionou-se ácido à solução, como se atesta pela figura 16, a molécula alterada mantém a característica enunciada acima.

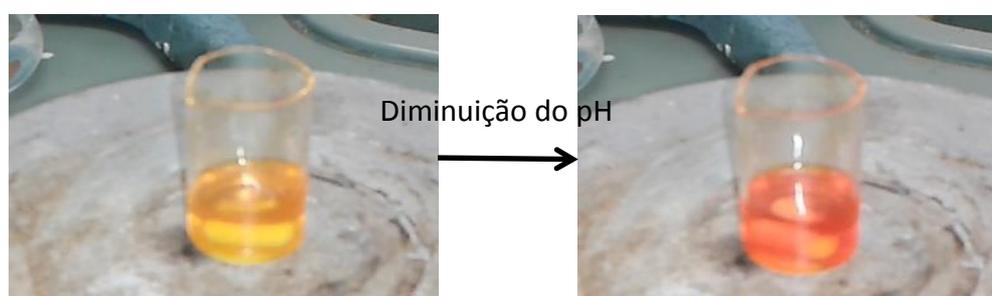


Figura 16 - Solução de vermelho de metilo alterado antes e após a adição de ácido à solução

Uma vez que o vermelho de metilo alterado manteve a característica que lhe permite mudar de cor com a alteração do pH, colocou-se este elemento distintivo em provetes, tal como se fez com a fluoresceína, no entanto estes provetes não alteraram a sua cor.

Isto pode ser explicado pelo facto da dificuldade da solução aquosa de ácido penetrar e molhar o interior dos provetes.

Uma outra hipótese seria o facto do vermelho de metilo estar preso na rede polimérica, não conseguindo a molécula modificar-se por forma a mudar de cor.

A alternativa encontrada para ultrapassar esta dificuldade foi tentar a polimerização do vermelho de metilo na superfície dos provetes, para isso utilizou-se a tecnologia de plasma. Com esta técnica, o vermelho de metilo foi colocado apenas na superfície do provete, permitindo que este seja molhado facilmente pelas soluções ácidas ou alcalinas, responsáveis pela alteração de cor do composto.



Figura 17 - Provete com vermelho de metilo à superfície mergulhado num ácido orgânico

Os provetes com vermelho de metilo na superfície foram mergulhados numa solução ácida, sendo que não se observou qualquer alteração na cor do mesmo.

Posteriormente, o provete foi mergulhado numa solução de um solvente orgânico (THF) com um ácido orgânico (ácido p-toluenossulfónico) e observou-se uma nítida alteração de cor o que demonstra que o corante se encontra activo na superfície do provete. O facto de os provetes apenas alterarem a sua cor quando em contacto com o ácido orgânico, pode ser explicado pela natureza hidrofóbica da resina de poliéster, não permitindo que o ácido inorgânico entre em contacto com o vermelho de metilo.

Esta dificuldade associada à hidrofobia das nossas resinas de poliéster, fez com que se sentisse a necessidade de criar um material mais hidrofílico contendo vermelho de metilo. Esta solução permitiu que ácido conseguisse penetrar na estrutura e alterasse a cor do material.

Preparou-se de seguida um hidrogel à base de acrilamida e APTAK.

Posteriormente, colocou-se cerca de 50mg do hidrogel em água destilada e adicionou-se um ácido comum (ácido clorídrico) à solução. O resultado está na figura 18, onde se atesta a alteração de cor do hidrogel.

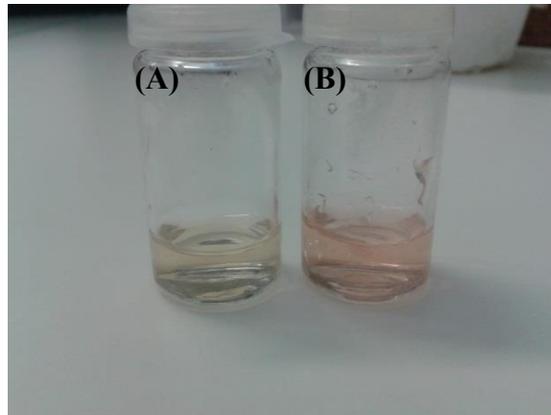


Figura 18 - Hidrogel antes (A) e após a introdução de ácido na solução (B)

Importa referir que algum tempo após a introdução do ácido, o sistema recuperou a sua cor inicial, o que nos indica que sob a forma de hidrogel, o vermelho de metilo degrada-se ao longo do tempo. A adição de uma segunda quantidade de ácido, não provoca nova alteração da cor.

4. CONCLUSÃO

As resinas de poliéster, devido às suas propriedades, têm apresentado nos últimos anos uma aplicabilidade cada vez mais elevada na indústria.

A possível introdução de elementos distintivos nestas resinas vem alargar, ainda mais, a sua gama de utilização.

De modo a introduzir propriedades de fluorescência nas resinas de poliéster foi preparado com êxito um derivado do estireno contendo fluoresceína, deste modo, aquando da reticulação da resina o material fluorescente ficará covalentemente ligado à estrutura. A alteração da molécula de fluoresceína, bem com a sua introdução em resinas de poliéster foi realizada com sucesso, sendo confirmado, visualmente, o aumento da fluorescência do material polimérico quando na presença de fluoresceína alterada. Para além disso, a fluoresceína não altera a estabilidade química do polímero, encaixando-se, perfeitamente na sua estrutura. Não foi possível medir a contribuição do derivado fluorescente no aumento de fluorescência observado, devido à elevada dispersão de luz por parte das resinas de poliéster quando excitadas,

O objectivo seguinte foi a introdução de uma molécula sensível a variações de pH. Fizemos a alteração do vermelho de metilo, no sentido da introdução de uma ligação dupla, sem que com isto se perdesse as características do composto inicial. Ao introduzir este composto em provetes de resina de poliéster verificámos que o provete quando imerso em água a diferentes valores de pH não sofria qualquer alteração de cor. No entanto verificou-se que a resina de poliéster por ser hidrofóbica não permite que as alterações de pH se entendam ao interior do polímero, assim sendo, o vermelho de metilo presente no interior da rede polimérica não sofre alteração de cor.

Fizeram-se várias tentativas de colocar o o vermelho de metilo modificado à superfície de provetes de poliéster através de polimerização de superfície promovida por tratamento de plasma. No entanto, e mais uma vez devido à hidrofobicidade das resinas de poliéster, o sistema só funcionou com ácidos em solventes orgânicos pois estes são capazes de molhar

a resina, estabelecendo o contacto entre o vermelho de metilo presente na superfície do provete e o ácido.

Preparámos ainda um hidrogel à base de acrilamida contendo o vermelho de metilo modificado. Neste material hidrofílico observámos que o vermelho de metilo era sensível a variações de pH.

Em resumo este trabalho demonstrou ser possível a introdução de dois elementos distintivos, agente de fluorencência e agente sensível ao pH em resinas de poliéster. Devido à gama de utilização das resinas de poliéster, este material poderá ser usado em diversas áreas, o mesmo acontece com os elementos nele introduzidos.

Num futuro seria interessante colocar a molécula de fluoresceína alterada nas tintas usadas para marcação de estradas, analisando o aumento de fluorencência induzido pela molécula.

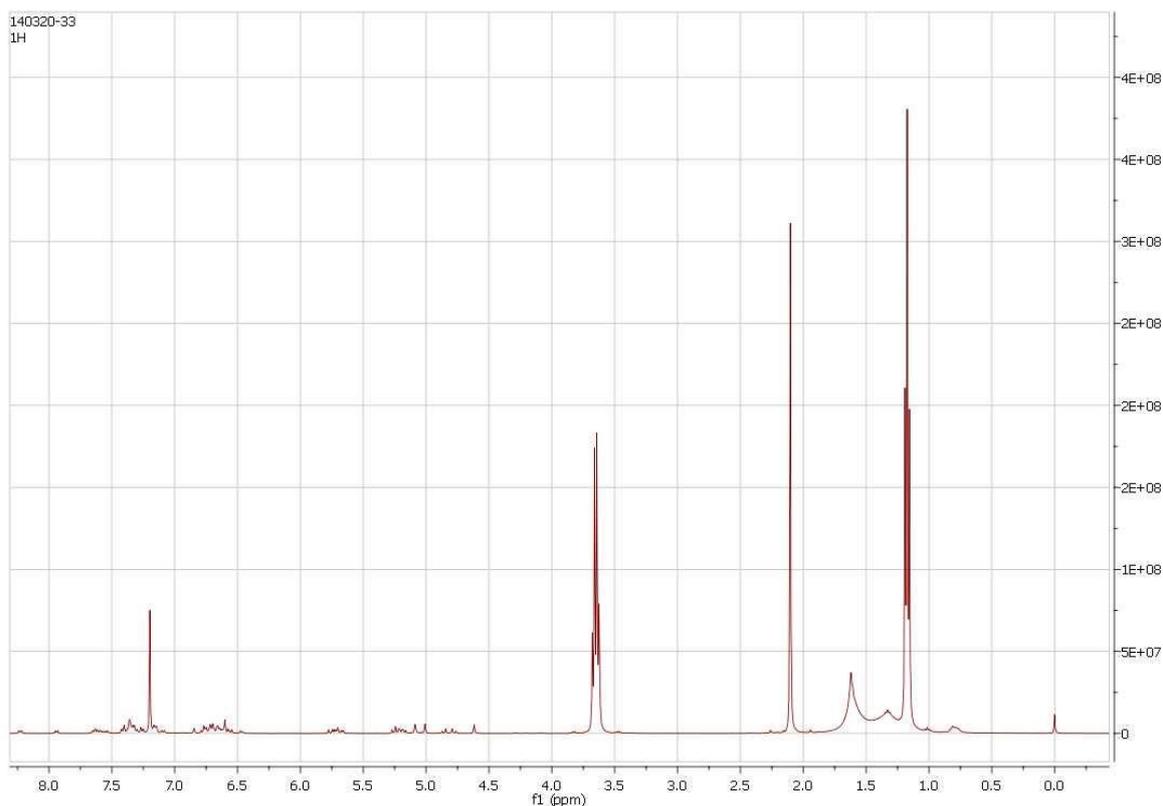
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Worzakowska, M., *Chemical Modification of Unsaturated Polyesters Influence of Polyester's Structure on Thermal and Viscoelastic Properties of Low Styrene Content Copolymers*, Wiley InterScience, 2009.
- [2] Yang, Y. S., Lee, L. James, *Microstructure Formation in the Cure of Unsaturated Polyester Resins*, Department of Chemical Engineering, The Ohio State University, USA, 1988.
- [3] Nurmukhametov, R. N., Volkova, L. V., Kabanov, S. P., *Fluorescence and Absorption of Polystyrene Exposed to UV Laser Radiation*, Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 73, No. 1, 2006.
- [4] Pellach, M., Goldshtein, J., Ofra, Z., Shlomo, M., *Functionalised, Photostable, Fluorescent Polystyrene Nanoparticles of Narrow Size-Distribution*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 228, 2012, 60-67.
- [5] Jadhav, S. U., Kalme, S. D., Govindwar, S. P., *Biodegradation of Methyl red by Galactomyces geotrichum MTCC 1360*, Department of Microbiology, Shivaji University, Vidyanagar, Kolhapur, India, 2007.
- [6] Rocha, Fábio R.P., Teixeira, Leonardo S. G., *Estratégias Para Aumentar a Sensibilidade em Espectrofotometria UV-VIS*, Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 807-812, Brasil, 2004.
- [7] Cheremisinoff., N.P., *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*, United States of America: United States of America, 1996.
- [8] Salmon, Carlos E. G., Vidoto, Edson L. G., Mateus, José M., Tannús, Alberto, *Optimization of Saddle Coils for Magnetic Resonance Imaging*, Brazilian Journal of Physics, Vol. 36, No. 1, Brasil, Março 2006.
- [9] Stuart, B., *Polymer Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd, England, 2002.
- [10] Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Vol.1, USA, 2001.
- [11] Lakowicz, J. R., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Vol.2, Kluwer Academic Publishers, USA, 2002.

- [12] Degani, Ana L., Cass, Quenzia B., Vieira, Paulo C., *Cromatografia – Um Breve Ensaio*, Química Nova na Escola, No. 7, Brasil, 1998.
- [13] Zhang, Li, Zhang, Xianhong, *A Selectively Fluorescein-Based Colorimetric Probe For Detecting Copper (II) Ion*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 133, 54–59, China, 2014.
- [14] Cercek, L., Cercek, B., Ockey, C. H., *Fluorescein Excitation And Emission Polarization Spectra In Living Cells*, Paterson Laboratories, Christie Hospital and Holt Radium Institute, England.
- [15] Ugur, S., Pekcan, Ö., *Film Formation from Surfactant-Free, Slightly Crosslinked, Fluorescein-Labeled Polystyrene Particles*, JCT Research, Vol. 1, No. 4, October 2004.
- [16] Zhang, J., Gao, G., Liu, F., Foster, N. R., Chen, J., *Preparation Of Polystyrene/Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethylhexyloxy)-P-Phenylenevinylene] Fluorescent Microspheres By Miniemulsion Polymerization*, Polym Int, 665-669, China, 2013.
- [17] Uthirakumar, P., Hong, C., Suh, E., Lee, Y., *Preparation and Photophysical Properties of Organic Fluorescent Polymers and Their Nanoparticles*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 5344–5350, 2006.
- [18] Jameson, D., *Principles of Fluorescence Techniques 2011*, Basic Fluorescence Principles, Chicago, Illinois, 2011.
- [19] Chong, H., Duan, X., Yang, Q., Liu, L., Wang, S., *Synthesis and Characterization of Degradable Water-Soluble Fluorescent Polymers*, Macromolecules, Vol. 43, No. 24, 2010.
- [20] Mironi-Harpaz, I., Alperstein, D., Narkis, M., *Curing of Styrene-free Unsaturated Polyester Alkyd: Synthesis, Characterization and Simulation*, Polym Int, **59**, 836–841, 2010.
- [21] Nebioglu, A., Soucek, M., *Microgel Formation and Thermo-Mechanical Properties of UV-Curing Unsaturated Polyester Acrylates*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, 2364–2374, 2008.
- [22] Cherian, B., Thachil, E. Thomas, *Synthesis of Unsaturated Polyester Resin—Effect of Sequence of Addition of Reactants*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 44, 5, 931–938, 2005.

ANEXOS

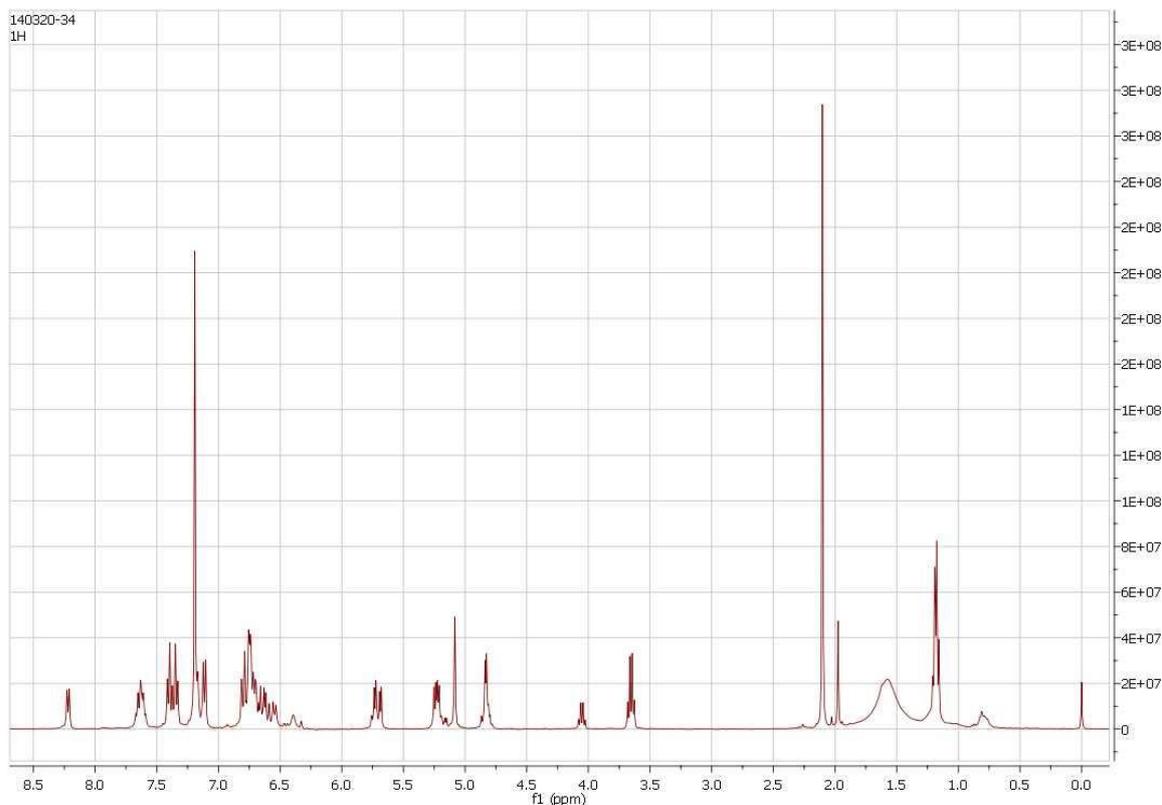
Anexo A



Espectro de ^1H RMN de uma amostra de fluoresceína alterada que não reagiu com as moléculas de estireno.

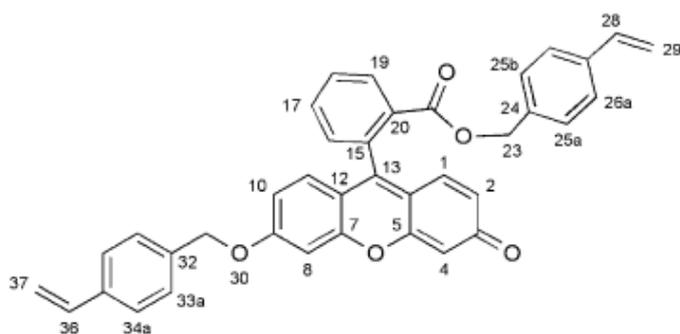
Os picos visíveis no espectro são resultado de resíduos de solventes usados durante a reacção e do solvente em que a amostra é analisada, sendo que neste caso é clorofórmio.

Anexo B

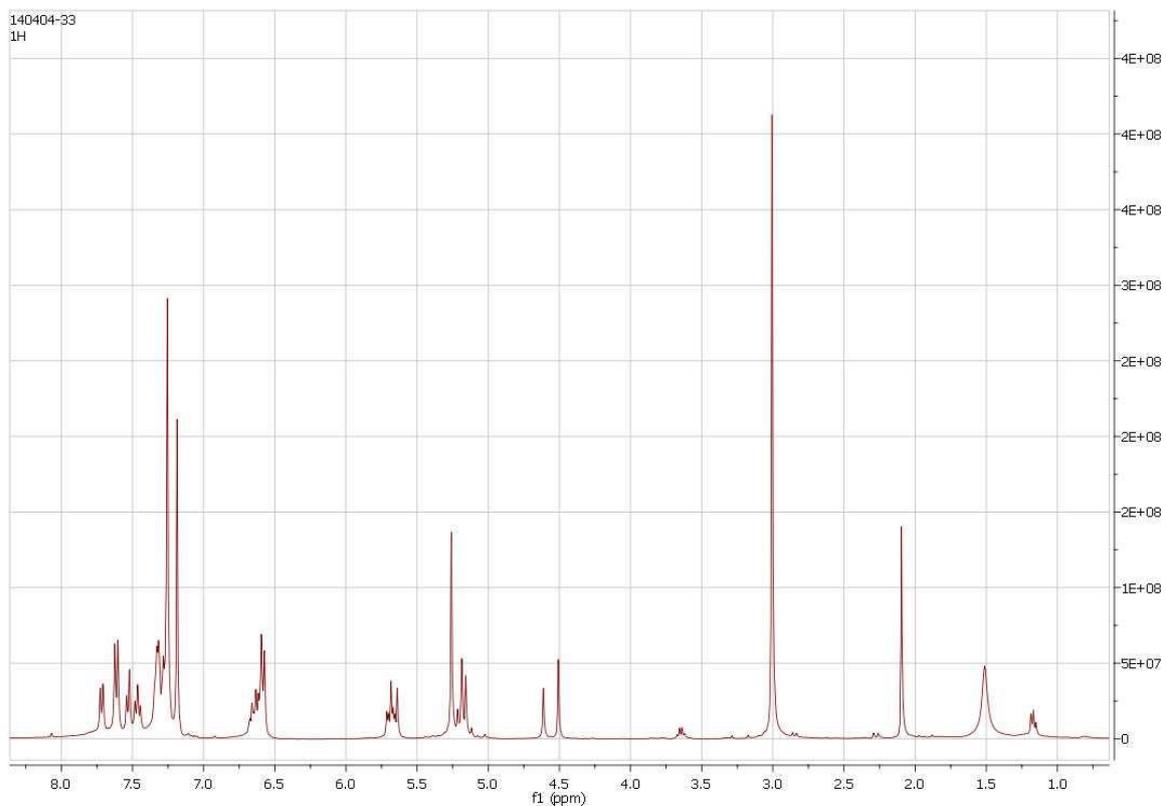


Espectro de ^1H RMN de uma amostra de fluoresceína alterada com sucesso, em que se identificam os picos característicos da ligação dupla presentes na extremidade da molécula de fluoresceína alterada. Na figura abaixo estão os prótons associados à molécula de fluoresceína alterada.

Este espectro também apresenta picos associados aos solventes usados durante a reacção.



^1H RMN (700 MHz, CHCl_3): 6H 8,30 (1H, 19), 7,81 (1H, 17), 7,77 (1H, 18), 7,50 (2H, 34a,b), 7,46 (2H, 33a,b), 7,34 (1H, 16), 7,13 (2H, 26a,b), 7,00 (1H,8), 6,97 (1H, 11), 6,96 (1H, 1), 6,93 (1H, 10), **6,75 (1H, 28)**, 6,71 (2H, 25a,b), 6,70 (1H, 36), 6,53 (1H, 2), 6,28 (1H, 4), **5,81 (1H, 29Z)**, 5,78 (1H, 37Z), 5,28 (1H, 37E) e **5,25 (1H, 29E)**, 5,25 (2H, 31), 4,82 e 4,87 (2H, 23)



Espectro de ^1H RMN de uma amostra de vermelho de metilo alterada com sucesso, em que se identificam os picos característicos da ligação dupla presentes na extremidade da molécula vermelho de metilo, à semelhança do que acontece com a fluoresceína.