

Impregnação de filmes do compósito de policarbonato (PC) e sílica-gel (Si) com corante fotocromático em fluido supercrítico

Fernanda de Almeida Fin de Lima^{1*}, Onélia Aparecida Andreo dos Santos² e Nanci Pinheiro²

¹Instituto Agronômico do Paraná, Área de Solos, Rod. Celso Garcia Cid, km 375, 86047-902, Três Marcos, Londrina, Paraná, Brasil. ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

*Autor para correspondência. E-mail: fer_fin@hotmail.com

RESUMO. O objetivo deste trabalho foi estudar a impregnação do corante fotocromático Reversacol Graphit[®] em filmes do compósito de policarbonato (PC) e sílica-gel (Si), com a finalidade de obter aplicações em lentes fotocromáticas. Filmes de PC puros também foram impregnados nas mesmas condições, para verificar o efeito da adição de sílica-gel. Os filmes do compósito foram produzidos em proporções de Si:PC de 1:40 e 1:80 (m m⁻¹), pelo método *casting*. Para a impregnação do corante Reversacol Graphit[®] nos filmes obtidos foi utilizado o processo supercrítico, pela sua eficiência e benefícios. A impregnação foi feita nos tempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min. A temperatura e a pressão adotadas foram de 60°C e 120 bar. A quantidade de pigmento impregnado nos filmes de Si:PC – 1:40 e 1:80 (m m⁻¹) foi de 29 e 23% de massa de corante por massa de compósito, respectivamente, e para o filme de PC puro foi de apenas 2,2% massa de corante por massa de compósito. Pelas análises térmicas, verificou-se que os filmes do compósito apresentaram maior estabilidade térmica. Pela técnica de microscopia eletrônica, observou-se que os filmes de PC puro e dos compósitos Si:PC – 1:40 e 1:80 (m m⁻¹) apresentaram uma superfície lisa e homogênea.

Palavras-chave: compósitos, policarbonato, sílica-gel, impregnação, fluido supercrítico.

ABSTRACT. Impregnation of composite from polycarbonate (PC) and silica gel (Si) films with photochromic dye in supercritical fluid. The aim of this work was to study the impregnation of the photochromic dye Reversacol Graphit[®] in composite films of polycarbonate (PC) and silica gel, with the purpose of finding applications in photochromic lenses. Pure PC films were also impregnated in the same conditions, to verify the effect of the silica-gel addition. The composite films were produced in Si:PC ratios of 1:40 and 1:80 (m m⁻¹), using the casting method. For the impregnation of the dye Reversacol Graphit[®] in the obtained films, the supercritical process was used due to its efficiency and benefits. The impregnation was made in the times of 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes. The adopted temperature and pressure were 60°C and 120 bar, respectively. The amount of pigment impregnated in Si:PC films – 1:40 and 1:80 (m m⁻¹) was 29 and 23% of dye mass per composite mass, respectively, and for pure PC film it was only 2.2% dye mass per composite mass. From the thermal analyses, it was verified that the composite films presented greater thermal stability. From the technique of electronic microscopy, it was observed that pure PC films and the composites Si:PC – 1:40 and 1:80 (m m⁻¹) presented a smooth and homogeneous surface.

Key words: composites, polycarbonate, silica gel, impregnation, supercritical fluid.

Introdução

A combinação de materiais conhecidos, tais como metais, cerâmicas e polímeros, promove contínua geração de novos produtos com melhores propriedades. Os compósitos poliméricos são constituídos de, no mínimo, duas fases ou dois componentes, geralmente uma fase polimérica e outra fase de reforço. As fibras de vidro correspondem a 90% de todos os reforços utilizados com matrizes poliméricas.

Como vantagens, apresentam baixo custo e alta resistência à tração. Como desvantagens, podem-se citar difícil adesão à matriz polimérica, principalmente quando na presença de umidade, e baixa resistência à abrasão (SOUSA; CINTRA, 2005).

Os compósitos poliméricos possuem muitas aplicações pela variedade de combinações possíveis dos componentes utilizados. Entre essas inúmeras aplicações, tem-se a produção de lentes fotocromáticas ou

fotosensíveis. Estas lentes mudam de cor, quando ativadas pela luz ultravioleta. Podem ser produzidas a partir de polímeros, compósitos ou blendas com alto índice de refração e apropriadas para incorporar corantes especiais que produzem coloração fotocromática. Oferecem visão confortável graças à adaptação rápida e automática das lentes às diversas condições de luz, podem ser até 40% mais leves do que as lentes de vidro e, pela incorporação das propriedades fotocromáticas nas lentes, ocorre escurecimento uniforme, independentemente de sua espessura (STEIN et al., 1999). As vantagens obtidas pela incorporação de moléculas de um corante nas matrizes sólidas são muito maiores se comparadas às soluções líquidas, pois há aumento na fotoestabilidade e na intensidade de fluorescência do corante (IMHOF et al., 1999).

Para a presente pesquisa, foram combinados dois materiais de extensa utilização no mercado, o policarbonato (PC) e a sílica-gel (Si), com a finalidade de obter filmes deste compósito e realizar a sua impregnação com pigmento fotocromático.

O policarbonato é um poliéster linear, derivado da reação do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos; em razão da presença dos grupos carbonatos – O.CO.O –, recebe essa denominação. É obtido pela reação entre o bisfenol A ou defenilol propano e o fosgênio em meio alcalino. Sua rigidez molecular está relacionada à presença de grupos benzênicos na cadeia, os quais lhe conferem elevada temperatura de amolecimento e elevada temperatura de transição vítrea ($T_g = 145^\circ\text{C}$), muito superior à temperatura ambiente. As propriedades ópticas do PC são excelentes, com transmitância entre 86 e 90%, opacidade entre 1 e 2% e índice de refração a 25°C de 1,586 (WIEBECK; HARADA, 2005).

A sílica-gel é um polímero inorgânico que apresenta em seu interior grupos siloxanos, Si-O-Si, e grupos silanóis, Si-OH, que cobrem toda a sua superfície. Os grupos silanóis da superfície da sílica-gel permitem a imobilização de grande variedade de moléculas organofuncionais ou inorganofuncionais (LAZARIN et al., 2002). O seu índice de refração, a 25°C , é igual a 1,457.

A impregnação do corante nos filmes obtidos foi feita por meio do processo supercrítico. Os solventes supercríticos combinam características desejáveis tanto de líquidos quanto de gases, são ótimos solventes, com alta difusividade e baixa viscosidade. O solvente utilizado foi o dióxido de carbono supercrítico (CO_2SC).

Material e métodos

Os reagentes utilizados neste estudo foram: policarbonato (PC-GE123R), com $M_w = 120.000$ g

mol^{-1} e sílica-gel comercial (99,8%-Aldrich). Os solventes utilizados foram: clorofórmio (PA), etanol (PA), tolueno (PA) e dióxido de carbono (99%). O corante fotocromático Reversacol Graphit[®] foi gentilmente cedido pela James Robinson (Inglaterra).

Metodologia para obtenção de filmes.

Primeiramente, a sílica-gel comercial foi seca em estufa a 120°C a fim de retirar as moléculas de água adsorvidas. As matrizes de Si:PC foram preparadas pela mistura física destes compostos em clorofórmio- CHCl_3 com concentração de 20% (g mL^{-1}). As proporções de Si:PC foram de 1:40 e 1:80 (m mL^{-1}). A solução foi aquecida a 30°C sobre uma placa de aquecimento com contínua agitação, sem deixar que o conteúdo do béquer entrasse em ebulição. Após completa homogeneização, a solução permaneceu em repouso até seu resfriamento. Os filmes foram obtidos pela técnica *casting*, que consiste na evaporação do solvente, à temperatura ambiente, de uma fina camada da solução polimérica adicionada em uma placa de vidro lisa e adequadamente limpa. Em seguida, leva-se a placa para uma estufa a 50°C por 15 min. e, com o auxílio de uma espátula, retira-se o filme.

Metodologia para impregnação dos filmes. Os filmes de PC puro e Si:PC (1:40) e (1:80) m mL^{-1} foram devidamente cortados e pesados para obtenção de massas aproximadamente iguais. Depois, para cada tempo de impregnação, era inserido um filme na célula de tingimento, juntamente com o corante Reversacol Graphit[®] em pó, devidamente pesado.

O corante ficava na parte inferior da célula de tingimento em um suporte poroso, de forma que, ao entrar em contato com o fluido supercrítico, ele passava para a região de distribuição de fluido e, após, permanecia em equilíbrio estático com o filme polimérico (SANTOS et al., 2001). A Figura 1 ilustra o esquema de tingimento supercrítico e, no detalhe, o suporte poroso colocado dentro da célula de tingimento.

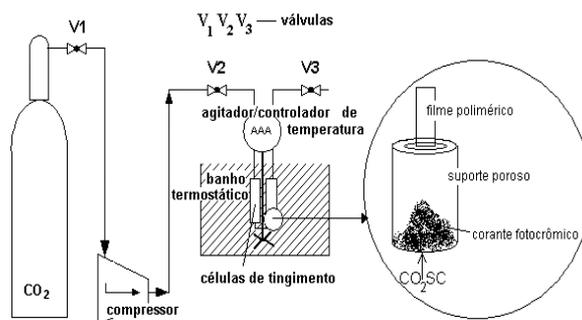


Figura 1. Esquema do tingimento dos filmes com corante fotocromático e detalhe do suporte poroso.

A impregnação do corante nos filmes foi realizada com dióxido de carbono supercrítico (CO_2SC) em diferentes tempos – 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min. – de equilíbrio estático do fluido com os filmes. A temperatura e pressão adotadas foram 60°C e 120 bar, previamente determinadas em trabalhos anteriores.

Metodologia de análises dos filmes. As análises de impregnação do corante fotocromático Reversacol Graphit[®] no filme de PC puro e nos compósitos poliméricos de Si:PC – 1:40 e 1:80 (m m^{-1}) a 120 bar e 60°C foram feitas em um espectrofotômetro Shimadzu a 486 nm. Para a leitura da absorbância do corante nos filmes, foram construídas duas curvas de calibração diferentes, pois, para o filme de PC puro, a faixa de absorbância necessária foi menor. Estas curvas foram obtidas a partir da leitura do ‘branco’, isto é, uma solução de polímero diluído em tolueno ($\pm 0,2\%$), e as amostras correspondiam a esta mesma solução adicionada de concentrações crescentes do pigmento Reversacol Graphit[®]. Logo após, realizou-se a leitura da absorbância do corante nos filmes impregnados, diluídos em 5 mL de tolueno (concentração aproximada de 0,2%) para o Si:PC (1:40) e (1:80), e em 4 mL para os filmes de PC puro, visto que o teor de corante era menor. Ao solubilizar os filmes poliméricos impregnados com o corante em tolueno, ocorreu a precipitação do polímero e o corante permaneceu solúvel na solução.

Análises de Termogravimetria (TGA) e de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas para obter as temperaturas de decomposição térmica e de transição vítrea dos filmes, assim como avaliar a sua estabilidade térmica. Para a análise morfológica dos filmes, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada. Para as análises de TGA e DSC, utilizou-se um aparelho Shimadzu TGA-50 e um DSC-50, respectivamente. As massas das amostras foram da ordem de 8 mg e a razão de aquecimento foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Como gás de purga, utilizou-se nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} . Estas análises foram realizadas para amostras de sílica-gel pura (Si), PC123R virgem e filmes de PC puro, Si:PC (1:40) e (1:80) m m^{-1} .

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em microscópio Shimadzu SS-550, acoplado a um analisador de espectroscopia por dispersão de energia de raios X e a uma câmera fotográfica. As amostras foram trituradas em nitrogênio líquido; em seguida, foram levadas a um porta-amostras metálico revestido com uma fita condutora de carbono e coberto com uma fina camada de ouro. A tensão de aceleração utilizada foi de 15,0 kV.

Resultados e discussão

A quantidade em massa de corante impregnado nos filmes foi determinada utilizando a técnica de Espectroscopia UV VIS⁻¹. Com isto, foi possível determinar a impregnação máxima do corante para cada filme analisado e comparar as suas diferenças. A Figura 2 apresenta o teor de corante fotocromático Reversacol[®] impregnado no filme de PC puro.

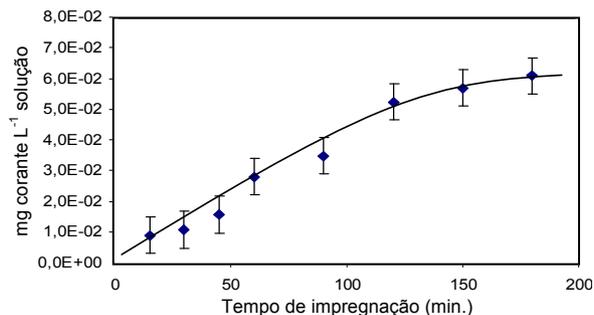


Figura 2. Impregnação do Reversacol Graphit[®] no filme PC puro a 120 bar e 60°C .

A solubilidade do corante nesse filme atingiu o estado de equilíbrio em torno de 120 min., e seu ponto de impregnação máxima foi atingido a uma razão de $0,022 \text{ mg}_{\text{corante}} \text{ mg}_{\text{filme}}^{-1}$. Ao comparar este resultado com os obtidos nos filmes dos compósitos (Figuras 3 e 4), foi possível observar que a sorção do corante no filme de PC puro foi inferior à obtida nos filmes com sílica-gel.

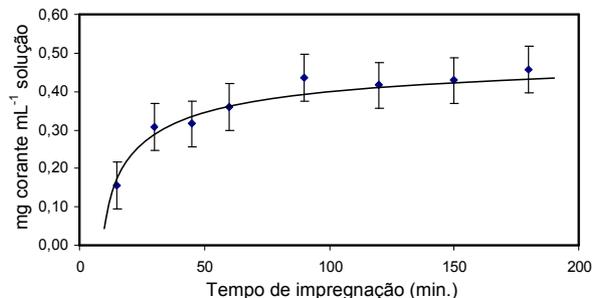


Figura 3. Impregnação do Reversacol Graphit[®] no filme de Si:PC – 1:40 (m m^{-1}) a 120 bar e 60°C .

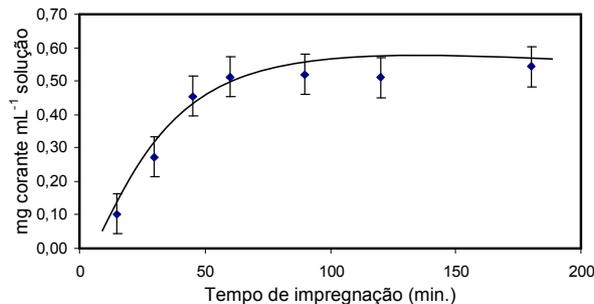


Figura 4. Impregnação do Reversacol Graphit[®] no filme de Si:PC – 1:80 (m m^{-1}) a 120 bar e 60°C .

As Figuras 3 e 4 ilustraram o teor de corante fotocromico impregnado nos filmes de Si:PC 1:40 e 1:80, respectivamente. A sorção do corante nos filmes de Si:PC, à razão de 1:40 (m m^{-1}) e 1:80 (m m^{-1}), atingiu o estado de equilíbrio em torno de 90 e 60 min., respectivamente. Os filmes com menor quantidade de sílica-gel (1:80) atingiram o equilíbrio mais rapidamente. O ponto de impregnação máxima desse filme foi atingido a uma razão de $0,236 \text{ mg}_{\text{corante}} \text{ mg}_{\text{filme}}^{-1}$; para o filme de 1:40, a razão foi de $0,292 \text{ mg}_{\text{corante}} \text{ mg}_{\text{filme}}^{-1}$.

Com relação à impregnação do corante nos filmes analisados, para os filmes de Si:PC - 1:40 e 1:80 (m m^{-1}), observou-se que a quantidade impregnada foi de 29 e 23% em massa de corante por massa de compósito, respectivamente; para o filme de PC puro, foi de apenas 2,2% em massa de corante por massa de compósito. Este fato, provavelmente, deve-se à presença de sílica nos filmes dos compósitos, sendo, conseqüentemente, o fator responsável por essa diferença significativa.

Verificou-se que os filmes dos compósitos apresentaram maior intensidade de resposta fotorreativa em presença de luz solar do que os filmes de PC puros, evidenciando que o efeito fotossensível do cromóforo foi mantido dentro da estrutura dos filmes. O tempo de resposta fotorreativa do corante para esses filmes é bastante rápido. Estas informações foram obtidas apenas por observações visuais.

Com relação à estabilidade térmica das amostras, as Figuras 5 e 6 ilustram as curvas de calorimetria diferencial de varredura – DSC – para a sílica-gel (Si-gel), PC123R virgem, filme de policarbonato puro (PC) e para os filmes dos compósitos obtidos de Si:PC (1:40) e (1:80) m m^{-1} , respectivamente.

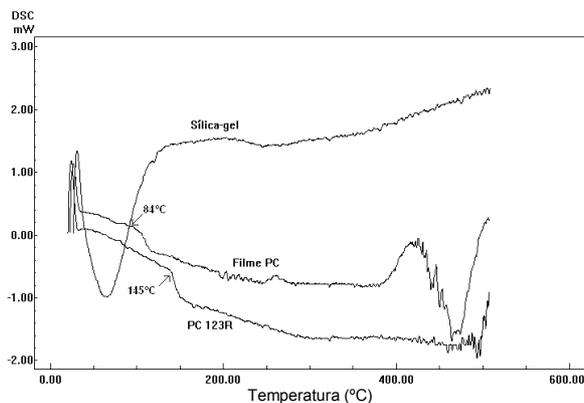


Figura 5. Curvas de DSC para a Si-gel, PC 123R virgem e filme de policarbonato puro (PC), obtidas em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

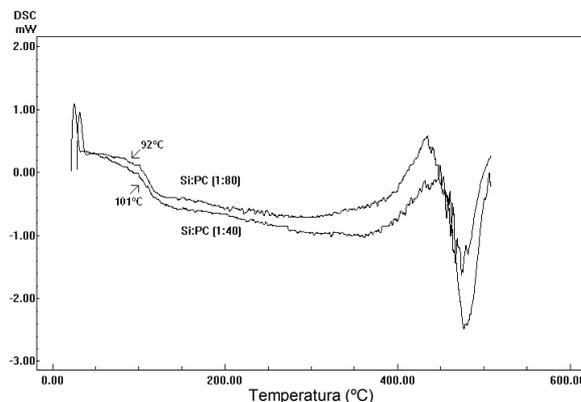


Figura 6. Curvas de DSC para os filmes de Si:PC (1:40) e Si:PC (1:80), obtidas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Analisando as Figuras 5 e 6, verificou-se que o filme de PC apresentou uma temperatura de transição vítrea, T_g , inferior à do PC123R virgem, assim como todos os demais filmes. Entretanto, maior teor de Si no compósito fez com que a T_g do filme aumentasse significativamente. A temperatura de transição vítrea aparece uma única vez para cada amostra. A sílica-gel não sofre transição no intervalo de temperatura analisado. Para a amostra de PC123R virgem, a T_g correspondente foi de 145°C e, para o filme de PC, a T_g foi igual a 84°C . Os filmes de Si:PC (1:40) e (1:80) m m^{-1} também apresentam uma única T_g ; para o filme de proporção (1:40) (m m^{-1}), a T_g foi de 101°C ; para o filme de proporção (1:80) (m m^{-1}), a T_g foi de 92°C .

Quanto aos resultados obtidos para a análise termogravimétrica, o PC123R apresentou início de decomposição térmica em 421°C e o filme de PC puro, em 360°C . Para o filme com maior proporção em sílica-gel, Si:PC (1:40), a temperatura de degradação térmica iniciou em 425°C ; para o filme de Si:PC (1:80), em 434°C . Ao analisar estes dados, verificou-se que os filmes dos compósitos apresentaram estabilidade térmica significativamente alta em relação ao filme de PC puro e, por outro lado, o filme de PC puro apresentou uma T_g inferior à do PC123R virgem.

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, para observação da superfície de fratura. As superfícies de fratura foram recobertas com fina camada de ouro, para permitir a observação no MEV, uma vez que as amostras não são condutoras.

A Figura 7 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos filmes.

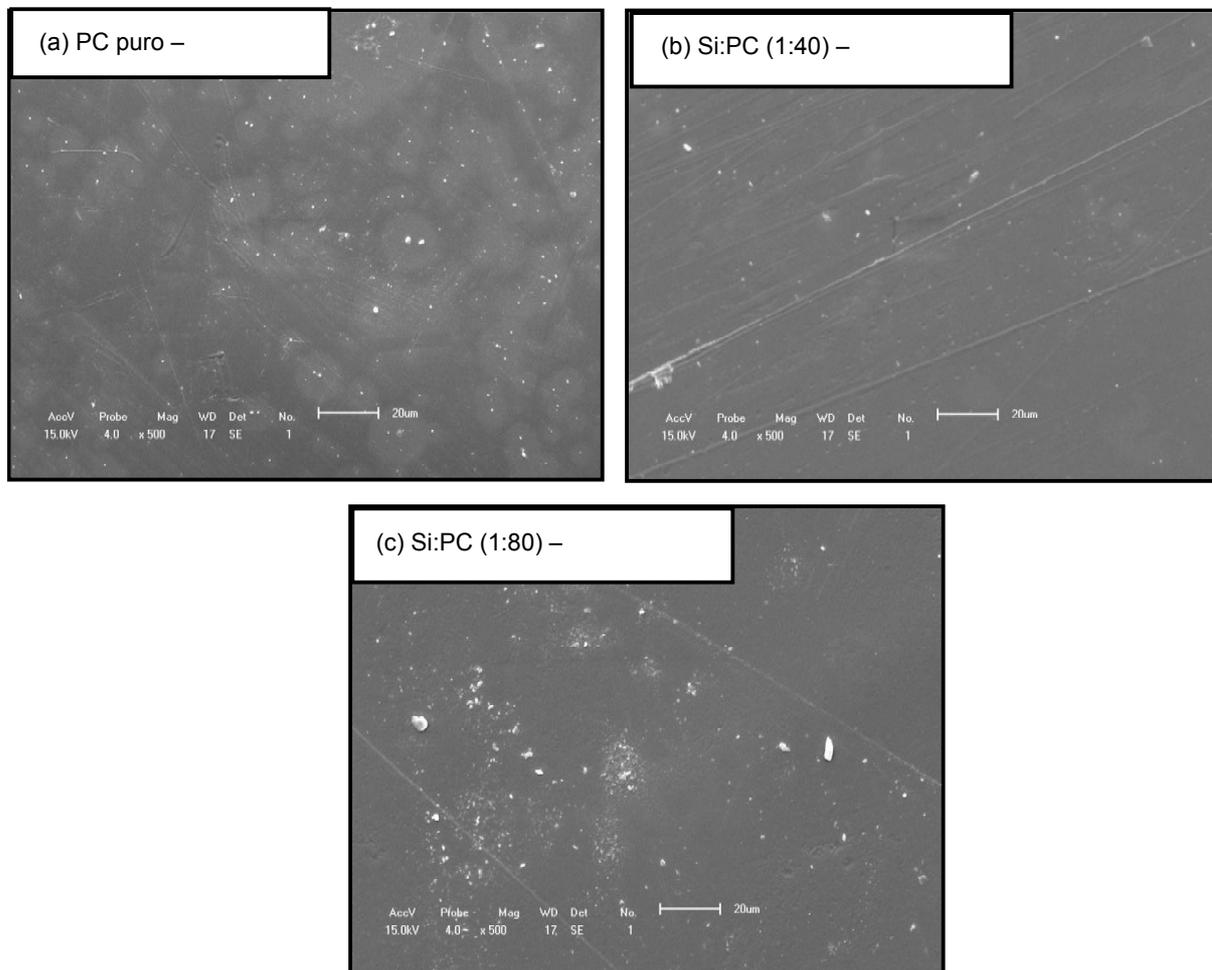


Figura 7. Micrografias Eletrônicas de Varredura dos filmes (a) PC puro – 500 x, (b) Si:PC (1:40) – 500 x e (c) Si:PC (1:80) – 500 x.

Em todas as micrografias da Figura 7, foi possível verificar uma superfície regular e bastante homogênea, sem poros e sem o aparecimento de fases distintas ou poros. Em algumas delas, apareceram algumas linhas devido à orientação das placas de vidro nas quais os filmes foram preparados.

Conclusão

A impregnação máxima do pigmento Reversacol Graphit[®], para os filmes de Si:PC a uma razão de 1:40 e 1:80 (m^{-1}), foi atingida em 90 e 60 min., com aproximadamente 29 e 23% em massa de corante $massa^{-1}$ de compósito, respectivamente. Apesar de a diferença de impregnação entre as duas composições não ser significativa, verificou-se que quanto maior o teor de sílica maior a quantidade de corante impregnada. Pela comparação com os dados de solubilidade obtidos nos filmes dos compósitos, foi possível concluir que a sorção do corante no filme de PC puro foi bastante inferior. A solubilidade do corante neste filme atingiu o estado

de equilíbrio em torno de 120 min., com impregnação máxima de, aproximadamente, 2,2% em massa de corante/massa de compósito. Os resultados de impregnação do corante Reversacol Graphit[®] pelo processo supercrítico foram satisfatórios, de forma que fica a sugestão de aplicação em lentes mais espessas.

Os filmes de Si:PC (1:40) e (1:80) m^{-1} impregnados com Reversacol Graphit[®] apresentaram respostas fotorreativas na presença da luz solar com maior intensidade que os filmes de PC puros, evidenciando que o efeito fotossensível do cromóforo foi mantido dentro da estrutura dos filmes.

Analisando os dados de análise térmica DSC e TGA, verificou-se que o filme de PC apresentou transição vítrea e degradação térmica inferiores às do PC123R virgem; entretanto, também pôde ser observado que, nos filmes com teor de Si presente no compósito, houve maior estabilidade térmica para ele.

Por meio da técnica de MEV, em todas as micrografias analisadas, foi possível verificar uma

superfície lisa e bastante homogênea para os filmes, sem fraturas e sem o aparecimento de fases distintas. Em algumas delas, apareceram algumas linhas devido à orientação do vidro em que os filmes foram preparados.

Referências

- IMHOF, A.; MEGENS, M.; ENGELBERTS, J. J.; LANG, D. T. N.; SPRIK, R.; VOS, W. L. Spectroscopy of fluorescein (FITC) dyed colloidal silica spheres. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 9, p. 1408-1415, 1999.
- LAZARIN, A. M.; BORGIO, C. A.; GUSHIKEM, Y. Filme fino de ZrO_2 enxertado sobre a superfície de sílica gel: preparação e propriedade de adsorção de $Cr(VI)$. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 499-501, 2002.
- SOUSA, J. A.; CINTRA, F. J. S. **Compósitos de Termoplásticos**. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais/Núcleo de Excelência em Reologia e Processamento de Polímeros, DEMa-UFSCar, 2005.
- STEIN, H. A.; FREEMAN, M. J.; STENSON, S. M. **O que há de novo em lentes especiais e tratamento de superfícies**. New Orleans: Contact Lens Association of Ophthalmologists, 1999.
- SANTOS, W. L. F.; PORTO, M. F.; MUNIZ, E. C.; POVH, N. P.; RUBIRA, A. F. Incorporation of disperse dye in N,N-dimethylacrylamide modified poly(ethylene terephthalate) fibers with supercritical CO_2 . **The Journal of Supercritical Fluid**, v. 19, n. 2, p. 177-185, 2001.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2005.

Received on April 7, 2008.

Accepted on October 2, 2008.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.