

Estudos de sorção do corante vermelho dianix em filmes de pet através dos processos convencional e CO₂ supercrítico

Aline Aparecida de Oliveira Barbosa¹, Ana Claudia Ueda², Juliana Emiko Itako², Edvani Curty Muniz¹, Adley Forti Rubira¹ e Nanci Pinheiro Povh^{2*}

¹Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá. ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. telefone: 55 44 261 4748, e-mail: nancy@deq.uem.br

RESUMO. O polímero poli(tereftalato de etileno) – PET – tem tido suas propriedades de superfície modificadas, visando às mais diversas aplicações. O dióxido de carbono supercrítico (CO₂SC) tem um grande potencial para a modificação e o processamento de polímeros sólidos, devido à sua alta difusividade e poder de solvatação. O objetivo do presente trabalho foi investigar a incorporação do corante Vermelho Dianix em filmes de PET modificados e não-modificados com N,N-dimetilacrilamida, nos processos de CO₂ SC e em meio aquoso. No processo com CO₂SC, o tratamento dos filmes de PET modificados com N,N-dimetilacrilamida aumentou, em média, 1,6 vezes a quantidade de corante incorporado. Já em meio aquoso, a incorporação do corante nos filmes de PET modificados com N,N-dimetilacrilamida aumentou, em média, 2 vezes; no entanto, a quantidade absorvida pelo PET foi menor. A quantidade de corante incorporado em filmes de PET foi determinada por espectrofotometria UV-VIS a 520nm, usando N,N - dimetilformamida como solvente.

Palavras-chave: poli (tereftalato de etileno), N-N-dimetilacrilamida, corante Vermelho Dianix.

ABSTRACT. Comparison between conventional and supercritical CO₂ processes in pet films sorption with dianix red dye. The effects of modifying agents and dyeing conditions of dispersed dyes for PET films have been thoroughly studied. This research reports the dye incorporation processes in non-modified and modified N,N-dimethylacrylamide PET films with supercritical CO₂ and with conventional process. The dye uptake was increased 1,6 times, in average, with N,N-dimethylacrylamide modified films. Using a conventional process, the amount of sorbet dye in the modified PET films was 2 times higher when compared to the non-modified ones. The dye incorporated in the PET film was extracted using N,N-dimethylformamide and its amount was determined by UV-VIS spectroscopy at 520nm.

Key words: poly (ethylene terephthalate), N-N-dimethylacrylamide, red-dye Dyanix.

Introdução

O polímero poli(tereftalato de etileno), PET, é muito utilizado nas indústrias, devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e óticas, tais como: estabilidade hidrolítica e dimensional; transparência e flexibilidade (Farrow *et al.*, 1969; Hanthorne e Heffelfinger, 1969).

Segundo Stinson e Obendorf (1996), o PET absorve apenas 0,4% de água e não intumescce na mesma. Essa falta de interação requer, no tingimento, o uso de sistemas de alta temperatura e/ou alta pressão, ou o uso de compostos carreadores, que são absorvidos rapidamente e aceleram a velocidade de tingimento (Fité, 1995). No entanto, os métodos convencionais de tingimento a úmido ocasionam problemas ambientais devido ao inevitável uso em excesso de água e

conseqüente descarga de aditivos químicos no meio ambiente (Young e Ki-Pung, 1998). Já o tingimento dos filmes de PET, utilizando CO₂ supercrítico, tem se mostrado uma alternativa com inúmeras vantagens do ponto de vista ambiental, uma vez que não possui efluentes (Knittel *et al.*, 1997).

Fluidos supercríticos são fluidos cuja temperatura e pressão estão acima de seus valores críticos. Os fluidos supercríticos possuem densidades semelhantes às dos líquidos e compressibilidades próximas às dos gases. Devido a essas propriedades, os fluidos supercríticos têm sido utilizados na impregnação de corantes em materiais têxteis (Özcan *et al.*, 1998; Beltrame *et al.*, 1998; Sicardi *et al.*, 2000; Giorgi *et al.*, 2000).

Estudos anteriores (Santos *et al.*, 2000 e 2001) mostraram que a incorporação de corante disperso

azo Samaron HGS (C.I. Disperse Blue 79), em fibras e fimes de poli(tereftalato de etileno) não-modificados e modificados com N,N-dimetilacrilamida, através do CO₂ supercrítico, é uma técnica viável com inúmeras vantagens em relação ao processo convencional. Nesses mesmos trabalhos, foi verificado que, para as mesmas condições de tingimento, os filmes modificados incorporaram até três vezes mais corante que o não-modificado.

Embasados nesse contexto, este trabalho teve por objetivo investigar a incorporação do corante disperso antraquinônico Vermelho Dianix, cuja estrutura molecular difere da estrutura molecular do corante azul de Samaron, em filmes de PET não-modificados e modificados com N,N-dimetilacrilamida, através dos processos convencional e CO₂ supercrítico. A identificação das variáveis que influenciam os processos foi feita por meio de um planejamento fatorial.

Material e métodos

As amostras de filme de PET (comercial, espessura de 100µm) foram previamente modificadas pelo solvente N,N-dimetilacrilamida (Aldrich)(modificador). O corante comercial utilizado foi disperso antraquinônico Vermelho Dianix E-FB (Dy Star)[®]. N,N-dimetilformamida foi utilizada no processo de extração do corante da amostra. Na Figura 1 são mostradas as estruturas do solvente modificador, do corante e do polímero.

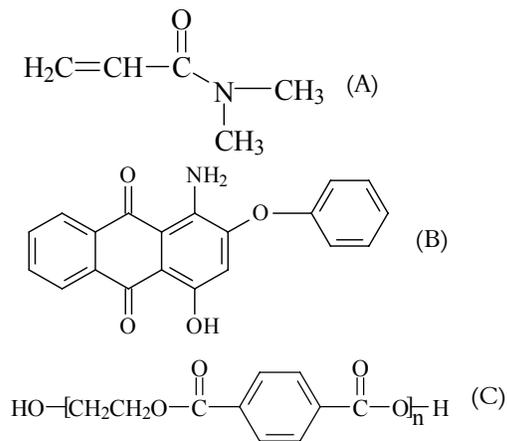


Figura 1. (A): N,N-dimetilacrilamida, (B): Vermelho Dianix E-FB e (C): Poli(tereftalato de etileno)

Sorção do corante Vermelho Dianix em dióxido de carbono supercrítico (CO₂SC): as amostras de filme de PET foram imersas no solvente modificador (N,N-dimetilacrilamida) sob agitação a uma temperatura de tratamento de 90°C por 15 minutos.

Depois de retirado todo o excesso de solvente modificador das amostras, as amostras modificadas e não-modificadas, foram colocadas em uma cela de tingimento em meio CO₂ supercrítico, como esquematizada na Figura 2. A quantidade de corante disperso utilizada foi 2% do peso da amostra do filme.

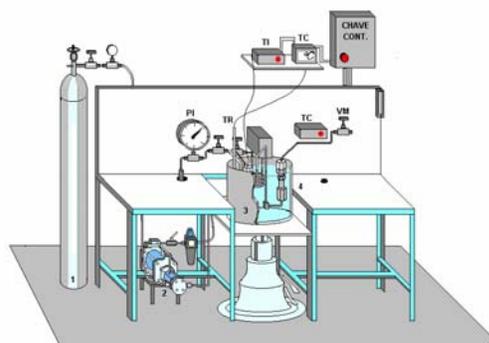


Figura 2. Aparelho experimental – (1) cilindro de CO₂; (2) compressor; (3) banho termostático; (4) celas de tingimento.

O CO₂ supercrítico pressurizado e aquecido pelo banho termostático, nas condições pré-estabelecidas, entra em contato com o corante e com o filme de PET que estão dentro da cela de tingimento, permanecendo estático. Após o tempo desejado, abre-se a válvula de segurança da cela de tingimento, situada na parte de baixo. Adota-se esse procedimento para evitar que durante a despressurização da cela ocorra uma impregnação por arraste de corante nos filmes de PET.

Foi realizado um planejamento fatorial em 2 níveis, nível máximo e mínimo, com 3 variáveis para as amostras de filmes modificadas e não-modificadas com o solvente N,N-dimetilacrilamida, no caso de tingimento em CO₂ supercrítico. As variáveis em seus níveis são mostradas na Tabela 1.

Para posterior comparação, foram realizados 2 planejamentos fatoriais de tingimento em meio aquoso: 1 em 2 níveis (máximo e mínimo) com 3 variáveis (temperatura de tratamento, tempo e temperatura de tingimento) para filmes modificados, descritos na Tabela 2 e outro também em 2 níveis com 2 variáveis (tempo e temperatura de tingimento) para filmes não-modificados, apresentado na Tabela 3.

Sorção do corante Vermelho Dianix no processo convencional: amostras de PET foram modificadas com o solvente N,N-dimetilacrilamida, sob agitação e controle da temperatura (90°C, 15min). Após lavadas e secas, as amostras modificadas e não-modificadas foram imersas separadamente em uma dispersão de corante, sob agitação e controle da temperatura e do tempo, segundo respectivo planejamento fatorial

apresentado nas Tabelas 2 e 3, para posterior comparação entre os processo e análise da influência e interação entre as variáveis em questão.

Depois de submetidas aos processos de tingimento, em meio aquoso e em CO₂SC, as amostras tingidas foram inseridas em um extrator contendo N,N-dimetilformamida a 80°C durante 30 min, sob agitação constante. A extração foi realizada em 2 ensaios de 25mL de solvente cada, obtendo-se uma solução com volume final de 50mL de solvente mais todo o corante sorvido pela amostra durante o processo de tingimento.

Para medir a quantidade de corante absorvida pelas amostras de PET não-modificadas e modificadas por N,N-dimetilacrilamida, nos 2 processos utilizados, foi determinada a concentração da solução final por espectroscopia UV-VIS (Hitachi U-2000) em um comprimento de onda de 520nm.

Resultados e discussão

Para a determinação das melhores condições de sorção do corante Vermelho Dianix em CO₂SC, 3 variáveis foram escolhidas: tempo (30 e 180min), pressão (14 e 25 MPa) temperatura (50 e 65°C), para os filmes modificados e não-modificados com N,N-dimetilacrilamida, sendo que a influência desses fatores sobre o rendimento foi analisada através de um fatorial 2³. A matriz de planejamento dos 8 experimentos, para cada caso, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados da sorção do Vermelho Dianix em CO₂SC.

	Variáveis			(Massa de corante / massa de filme) x 10 ³	
	Tempo (min)	Pressão (MPa)	Temp. (°C)	Filme modificado	Filme não-modificado
1	30	15	50	0,2866	0,1316
2	180	15	50	1,9352	0,9192
3	30	24	50	0,3308	1,0617
4	180	24	50	1,5836	0,8014
5	30	15	65	1,1961	0,3918
6	180	15	65	1,7274	0,9369
7	30	24	65	1,0452	0,4762
8	180	24	65	2,9182	2,0610

A análise estatística das variáveis utilizadas no processo, com CO₂SC para filmes modificados, mostrou que os coeficientes de regressão do parâmetro tempo foi estatisticamente significante (p=0,0122), enquanto que o coeficiente de regressão da temperatura (p=0,0876) e pressão (0,5813) não foram significativos. Por outro lado, a análise estatística das variáveis utilizadas no processo com CO₂SC, para filmes não-modificados, a pressão (p=0,0187) e o tempo (p=0,0109) foram significantes, enquanto a temperatura (p=0,0768) não

foi significativa. Existe, também, uma interação significativa entre as variáveis temperatura, pressão e tempo (p=0,0175). Os dois modelos utilizados nesse processo foram significantes (p=0,0357) e (p=0,0204), para filmes modificados e não-modificados, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta a matriz de planejamento 2² para filmes não-modificados com N,N-dimetilacrilamida em meio aquoso, enquanto a Tabela 3 apresenta a matriz planejamento 2³ para filmes modificados com N,N-dimetilacrilamida em meio aquoso.

Tabela 2. Resultados da sorção do Vermelho Dianix em meio aquoso.

	Variáveis		(Massa de corante / massa de filme) x 10 ³
	Temperatura ting.(°C)	Tempo de ting.(min)	Filme não-modificado
1	60	30	0,1090
2	60	360	0,110
3	85	30	0,3420
4	85	360	0,4820

Com os resultados da Tabela 2, para filmes não-modificados com N,N-dimetilacrilamida, fez-se uma análise estatística, tendo a temperatura de tingimento e o tempo de tingimento como fatores. A análise mostrou que o efeito temperatura de tingimento (p=0,1438) e o tempo de tingimento (p=0,4955) não são significantes na incorporação do corante Vermelho Dianix nos filmes de PET. O modelo utilizado não foi significativo também (p=0,2184).

Tabela 3. Resultados da sorção do Vermelho Dianix em meio aquoso.

	Variáveis			(Massa de corante/massa de filme) x10 ³
	Temp. ting. (°C)	Tempo (min)	Temp. Trat. (min)	Filme modificado
1	60	30	60	0,1110
2	60	30	85	0,1660
3	60	360	60	0,1420
4	60	360	85	0,2840
5	85	30	60	0,2970
6	85	30	85	0,6150
7	85	360	60	0,9540
8	85	360	85	1,6870

Já a análise estatística das variáveis da Tabela 3 mostrou que a temperatura de tingimento (p=0,0179) é significante, enquanto a temperatura de tratamento (p=0,1301), o tempo (0,0526) e os efeitos de interação temperatura de tingimento e tempo (p=0,0788) não têm influência na incorporação do corante Vermelho Dianix nos filmes de PET. O modelo foi significativo (p=0,0397).

Ao comparar os resultados obtidos nos processos de tingimento com o corante Vermelho Dianix em

filmes de PET modificados e não-modificados, pode-se notar que o processo com CO_2SC (Tabela 1) é mais eficiente do que o processo convencional (Tabelas 2 e 3), pois mostrou que os filmes incorporaram uma maior quantidade de corante.

Por outro lado, os resultados apresentados nas Figuras 3, 4 e 5 mostram que os filmes de PET modificados com N,N-dimetilacrilamida incorporam mais corante. Esses resultados são consistentes com os dados de outros sistemas nos quais um polímero semicristalino é fortalecido pela presença do CO_2 em reorientar posições termodinamicamente favoráveis à formação de cristais (Lambert e Paulaitis, 1991; Baldwin e Suh, 1992; Santos *et al.*, 2001). Esses pesquisadores observaram uma sorção máxima de CO_2 em PET, em função da variável tempo. O decréscimo da solubilidade e da absorção, ao longo do tempo, foi atribuído a um aumento na cristalinidade do PET. Embasados nesse contexto, pode-se dizer que os filmes de PET modificados com N,N-dimetilacrilamida sofreram uma diminuição em sua cristalinidade.

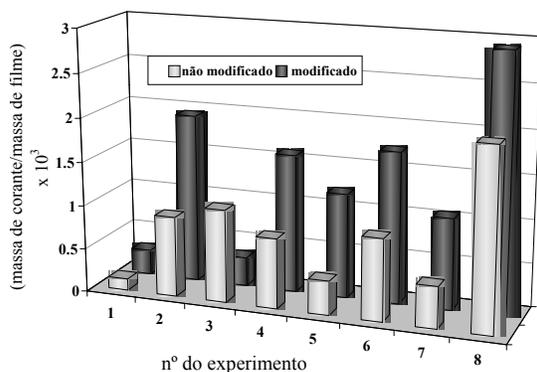


Figura 3. Incorporação do corante em filmes de PET, usando CO_2SC

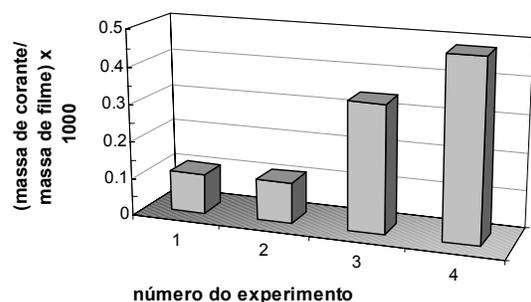


Figura 4. Incorporação do corante em filmes de PET não modificados pelo processo convencional

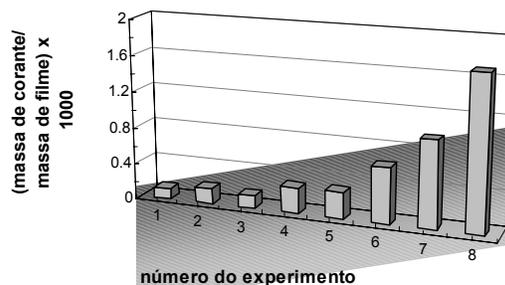


Figura 5. Incorporação do corante em filmes de PET modificados pelo processo convencional

No trabalho apresentado por Santos (2000), a análise do espectro, na região do infravermelho das amostras de PET modificadas e não-modificadas, mostrou o aparecimento de picos na região de 1647, 1612 e 1175 cm^{-1} , que foram respectivamente atribuídos ao (i) estiramento da carbonila, (ii) estiramento C=C e (iii) estiramento C-N do modificador, o que comprova a incorporação de N,N-dimetilacrilamida ao PET, uma vez que o polímero não possui grupamento C-N. Esse fato justifica o aumento da incorporação do corante nos filmes de PET modificados.

Conclusão

O pré-tratamento em fibras e em filmes de PET utilizando N,N-dimetilacrilamida como solvente modificador aumenta a quantidade de corante incorporada. Esse solvente, além de não ser tóxico, apresenta uma grande interação com ambos os tipos de corante utilizados. A variável tempo de tingimento pode ser reduzida de 360min (filmes não-modificados) para 30min (filmes modificados) sem prejudicar a intensidade do tingimento no processo convencional.

No processo com CO_2 supercrítico, o tratamento dos filmes de PET modificados com N,N-dimetilacrilamida aumentou 1,6 vezes, em média, a quantidade de corante incorporado, enquanto no processo convencional a quantidade de corante incorporado foi 2 vezes maior. No entanto, a quantidade de corante incorporado pelos filmes de PET, no processo com CO_2SC , foi maior.

O tempo foi a variável mais significativa, na incorporação do corante em filmes de PET modificados. Por outro lado, a incorporação do corante em filmes de PET não-modificados, a pressão e o tempo foram as variáveis mais significativas.

No processo convencional, a incorporação do corante em filmes de PET modificados, a temperatura de tingimento foi a variável mais

significante, enquanto que, para filmes não modificados, nenhuma variável teve significância.

O processo de tingimento utilizando CO₂SC é uma alternativa conveniente para o processo de tingimento, a nível ambiental, pois não produz efluentes líquidos, nem gasosos, porque o CO₂ liberado pode ser pressurizado novamente. O corante mantém-se na forma sólida no interior do equipamento, podendo, também, ser reutilizado, além de que esse apresentou vantagens também no que tange ao processo, pois, nos níveis máximos das variáveis, o tingimento mostrou-se superior ao convencional.

Referências

- BALDWIN, D.F. SUH, N.P. Viscoelastic behavior of micro cellular plastics. *Proceedings of SPE-ANTEC*, 1992. p.1503.
- BELTRAME, P.L. *et al.* Dyeing of cotton in supercritical carbon dioxide. *Dyes Pigm.*, London, v. 39, n.4, p.335-340, 1998.
- FARROW, G. *et al.* In: BIKALES, N.G. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley & Sons, 1969, v.11, p.1.
- FITÉ, F.J.C. Dying polyester at low temperatures: kinetics of dyeing with disperse dyes. *Textile Res. J.*, Princeton, v. 65, n.6, p.362-268, 1995.
- GIORGI, M.R. de *et al.* Dyeing polyester fibers with disperse dyes in supercritical CO₂. *Dyes Pigm.*, London, v. 45, p.75-79, 2000.
- HANTHORNE, J.M.; HEFFELFINGER, C. J. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Bikales, N.G. New York: John Wiley & Sons, 1969, v. 11, p.42.
- KNITTEL, D. *et al.* Water-free dyeing of textile accessories using supercritical carbon dioxide. *Indian J. Fibre Text. Res.*, New Delhi, v. 22, p.184-189, 1997.
- LAMBERT, S.M.; PAULAITIS, M.E. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by carbon dioxide sorption at elevated pressures. *J. Supercritic Fluids*, Maine, v. 4, p.15-23, 1991.
- ÖZCAN, A.S. *et al.* Dyeing of cotton fibers with disperse dyes in supercritical carbon dioxide. *Dyes Pigm.*, London, v. 36, n. 2, p. 103-110, 1998.
- SANTOS, W.L.F. *et al.* Poly(ethylene terephthalate) films modified with N,N-Dimethylacrylamide: incorporation of disperse dye. *J. Appl. Polym. Sci.*, New York, v. 77, p. 269-281, 2000.
- SANTOS, W.L.F. *et al.* Incorporation of disperse dye in N,N-dimethylacrylamide modified poly (ethylene terephthalate) fibers with supercritical CO₂. *J. Supercritic Fluids*, Maine, v. 19, p. 177-185, 2001.
- SICARDI, S. *et al.* Diffusion of disperse dyes in PET films during impregnation with a supercritical fluid. *J. Supercritic Fluids*, Maine, v. 17, p.187-194, 2000.
- STINSON, R.M. OBENDORF, S.K. Simultaneous diffusion of a disperse dye and a solvent in PET film analyzed by Rutherford backscattering spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.*, New York, v. 62, p.2121-2134, 1996.
- YOUNG, S.N.; KI-PUNG, Y. Solubility of disperse anthraquinone and azo dyes in supercritical carbon dioxide at 313,15 to 393,15 K from 10 to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, Christchurch, v. 43, n.1, p.9-12, 1998.

Received on January 13, 2003.

Accepted on June 25, 2003.