

PERMEABILIDADE AOS GASES EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO MANOMÉTRICO PARA TPO



UNICAMP

Amanda F. M. Vieira¹, Prof^a. Dr^a. Ana Rita Morales², Daiane Dias Queiroz³

Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos (DEMBio) - Faculdade de Engenharia Química

Agradecimentos:



Palavras-chave: nanocompósitos, EVA, permeabilidade, montmorilonita organofílica

INTRODUÇÃO

O atual avanço da tecnologia de embalagens plásticas gerou a necessidade de um maior enfoque no estudo da permeabilidade desses materiais. Nesse ramo, os nanocompósitos de polímero-argila são novos materiais com importante potencial para serem usados como produtos com alta propriedade de barreira, combinando a baixa densidade, excelente flexibilidade e fácil processamento do polímero com alta resistência mecânica e ao calor dos materiais inorgânicos, e por possuir uma ampla área de superfície interfacial por unidade de volume, suas propriedades de barreira a gás são superiores à matriz pura.

As mudanças que os diferentes teores de argila causam na propriedade de barreira a gases serão neste projeto avaliadas em termos da taxa de permeabilidade desses materiais, que é medida diretamente por células experimentais, em que uma membrana da amostra com dada espessura e área divide a célula em dois compartimentos. No primeiro compartimento começa a circular o gás permeante a uma dada condição. Com o tempo o gás começa a permear pela membrana e a concentração do gás aumenta no outro compartimento, até que se estabelece um fluxo constante, em estado estacionário, quando se faz a determinação da taxa de permeabilidade.^[1]

O método gravimétrico é baseado no aumento de peso de um material no interior de uma cápsula. Já o método manométrico é baseado na medida do aumento de pressão em uma célula de transmissão vedada e a permeabilidade é calculada por uma fórmula fornecida pelo fabricante da célula^[1]. Por fim, o método coulométrico consiste na produção de uma corrente elétrica por um detector coulométrico proporcional à quantidade de gás permeante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Para a realização dos ensaios para ambos os métodos, foi selecionado como matriz polimérica o EVA (Etileno acetato de vinila), uma poliolefina utilizada principalmente em filmes para embalagens, onde a sua flexibilidade, tenacidade, elasticidade e transparência são atributos desejáveis. Por apresentar alta taxa de permeabilidade, mostra-se como um material bastante adequado para estudar a influência da concentração de argila mudanças que os diferentes teores de argila nas propriedades de permeabilidade e para a avaliação comparativa com as propriedades de barreira do plástico puro. Além disso, o EVA apresenta boa processabilidade, tem boa compatibilidade com várias resinas.

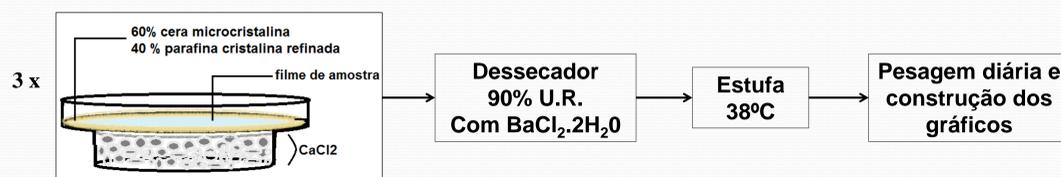
Tabela 1: Composição das amostras para o método gravimétrico.

Amostra*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Argila	2,0	5,0	2,0	5,0	0	0	2,0	5,0	2,0	5,0
% AV	19	19	28	28	19	28	19	19	28	28
Rotação (rpm)	100	100	100	100	-	-	60	60	60	60

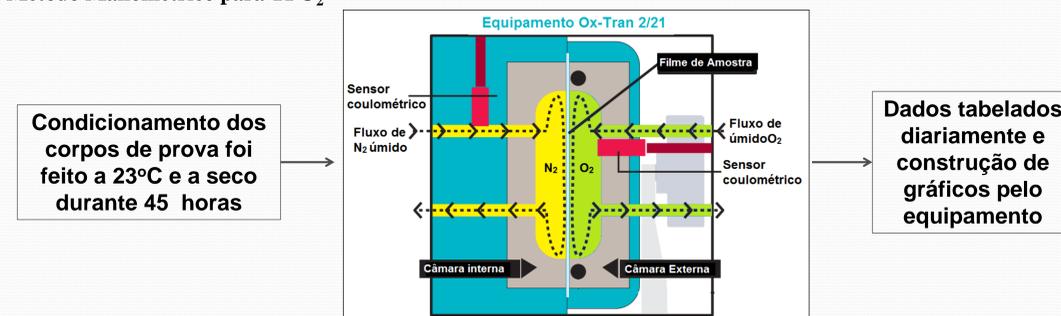
Tabela 2: Composição das amostras para o método coulométrico.

Amostra*	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% Argila	2,0	5,0	2,0	5,0	0	0	2,0	5,0	2,0	5,0
% AV	19	19	28	28	19	28	19	19	28	28
Rotação (rpm)	100	100	100	100	-	-	60	60	60	60

Método Gravimétrico para TPVA



Método Manométrico para TPO₂



RESULTADOS

Método Gravimétrico para TPVA

O método foi aplicado em triplicata para cada amostra. Assim a média de ganho de peso (g) versus o tempo de condicionamento (dias) de cada amostra foi plotado e uma reta foi traçada por regressão linear.

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água TPVA foi então calculada pela Equação 01. Visto que a espessura de um material afeta a taxa de permeabilidade e que os filmes em estudo apresentavam espessuras distintas, optou-se por caracterizar a propriedade de barreira em termos de coeficiente de permeabilidade PVA (Equação 02), cujos resultados se apresentam na Tabela 02:

$$TPVA = \frac{\text{Coeficiente Angular}}{\text{Área}}$$

$$PVA = TPVA \cdot e \quad \text{Equação 01 e 02}$$

Tabela 3: Coeficiente de permeação médio do vapor d'água (PVA) para cada amostra. Ensaios realizados a 38°C, 1 atm e 90% UR.

Amostra	% Argila	% VA	% Rotação [rpm]	TPVA** [g água / m ² .dia]	Espessura média dos filmes [mm]	Coeficiente de Permeabilidade PVA** [(g água . mm)/(m ² .dia.atm)]
1	2	19	100	08,122 ± 0,149	0,252 ± 0,066	2,792 ± 0,152
2	5	19	100	06,966 ± 1,068	0,279 ± 0,023	1,972 ± 0,108
3	2	28	100	13,390 ± 1,342	0,344 ± 0,017	4,604 ± 0,686
4	5	28	100	11,306 ± 1,395	0,286 ± 0,032	4,046 ± 0,395
5	0	19	-	18,304 ± 3,878	0,400 ± 0,081	5,122 ± 0,367
6	0	28	-	23,595 ± 1,735	0,336 ± 0,060	8,443 ± 0,399
7*	2	19	60	14,388 ± 7,097	0,343 ± 0,022	3,558 ± 2,099
8*	5	19	60	22,344 ± 3,374	0,359 ± 0,012	6,178 ± 0,475
9*	2	28	60	14,445 ± 5,828	0,285 ± 0,059	5,567 ± 2,037
10*	5	28	60	09,753 ± 3,136	0,358 ± 0,011	3,150 ± 0,369

* Ensaios realizados pela bolsista de Iniciação Científica Julia Bertucci em 2012

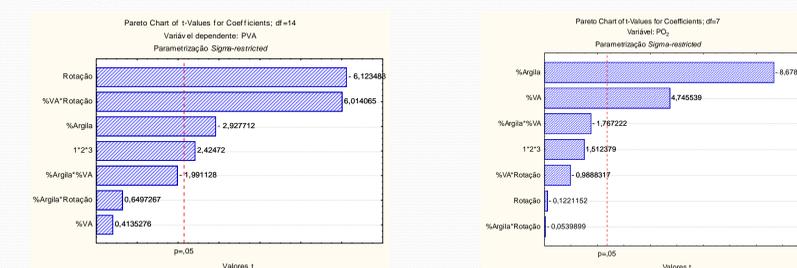
Método Manométrico para TPO₂

Os resultados de taxa e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio obtidos pelo método coulométrico diretamente do software do equipamento utilizado se encontram apresentados na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4: Taxas de permeabilidade média ao oxigênio (TPO₂) e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (PO₂) a 23 °C, a seco e 1atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio.

Amostra	% Argila	% VA	% Rotação [rpm]	TPO ₂ [Litro O ₂ (CNTP) / m ² .dia]	Espessura média dos filmes [µm]	Coeficiente de Permeabilidade PO ₂ [Litro O ₂ (CNTP) / m ² .dia.atm]
11	2	19	100	1,115 ± 0,000	286,6 ± 00,0	319,520 ± 00,000
12	5	19	100	0,914 ± 0,163	219,5 ± 12,9	199,499 ± 35,510
13	2	28	100	1,111 ± 0,013	338,8 ± 00,6	376,315 ± 04,516
14	5	28	100	0,580 ± 0,046	429,7 ± 11,7	249,078 ± 19,677
15	0	19	-	1,294 ± 0,192	304,4 ± 52,9	388,879 ± 57,554
16	0	28	-	1,575 ± 0,124	288,2 ± 02,0	453,892 ± 35,857
17	2	19	60	1,024 ± 0,124	277,7 ± 10,3	285,073 ± 34,494
18	5	19	60	0,824 ± 0,007	254,1 ± 10,3	209,405 ± 01,885
19	2	28	60	0,960 ± 0,198	434,3 ± 44,3	412,691 ± 85,014
20	5	28	60	0,497 ± 0,091	496,1 ± 57,6	244,159 ± 44,437

A análise dos dados também foi realizada pelo programa computacional STATICA®, para realmente definir quais dos fatores, dentre porcentagem de VA (%VA), porcentagem de Argila (%Argila) e Rotação (variáveis independentes), influenciaram - individualmente ou coletivamente - de maneira significativa os valores de PO₂ encontrados (variável dependente). Com os dados parametrizados por Sigma-Restricted, foram encontrados resultados analíticos que correspondiam à discussão empírica dos resultados experimentais feita acima, através de uma Regressão Fatorial. A significância de cada fator foi determinada nesse estudo pelo teste t e valor P de Student. Os resultados foram os Gráficos 01 e 02 Pareto:



O sinal antes de cada Valor t indica de que maneira, positiva ou negativa, os efeitos influenciam na permeabilidade.

CONCLUSÃO

Através deste projeto foi possível estudar os efeitos tanto da quantidade da Porcentagem de Acetato de Vinila de EVA (%VA), Rotação na preparação das amostras no estado fundido e Porcentagem de Argila (%Argila), para enfim escolher as especificações do material que melhor se encaixa para o desejado uso. Para isso, além das conclusões empíricas que são obtidas dos resultados experimentais, tem-se os resultados de significância estatísticos.

Por ambos os meios, observou-se que a %Argila teve um efeito importante reduzindo significativamente o Coeficiente de Permeabilidade tanto do Vapor d'Água como do oxigênio para todos os filmes modificados. De uma maneira geral, os nanocompósitos com 5% de Argila apresentaram menor coeficiente de Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA) e ao Oxigênio (PO₂), o que já era esperado, o que é de grande importância para a utilização destes materiais para filmes de embalagem. Já as variáveis %VA e a Rotação apresentaram resultados diferentes para os dois gases de estudo, vapor d'água e oxigênio, e consequentemente foram pouco significativas neste estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVERA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 2002, p. 178-221.
- [2] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Structural and optical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. Materials Science and Engineering A. v.447, p.261-265, 2007

¹ Bolsista CNPq; Graduação em Eng. Química - amandafmvieira@gmail.com.

² Mestrado em Engenharia Química - daianelts@hotmail.com

³ Orientador: Pesquisador morales@feq.unicamp.br