

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

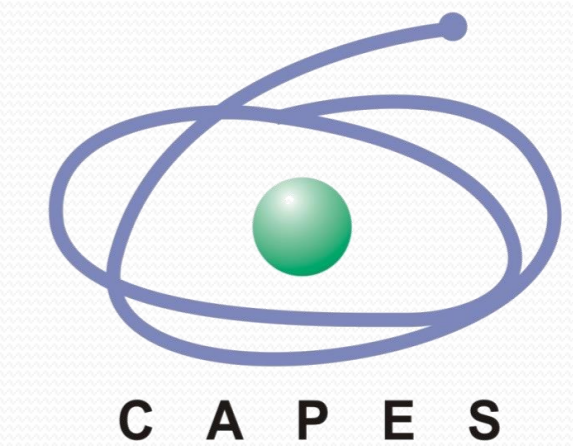


UNICAMP

Amanda F. M. Vieira<sup>1</sup>, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Rita Morales<sup>2</sup>, Daiane Dias Queiroz<sup>3</sup>

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.<sup>[1]</sup>

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<sup>[1]</sup>. 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.

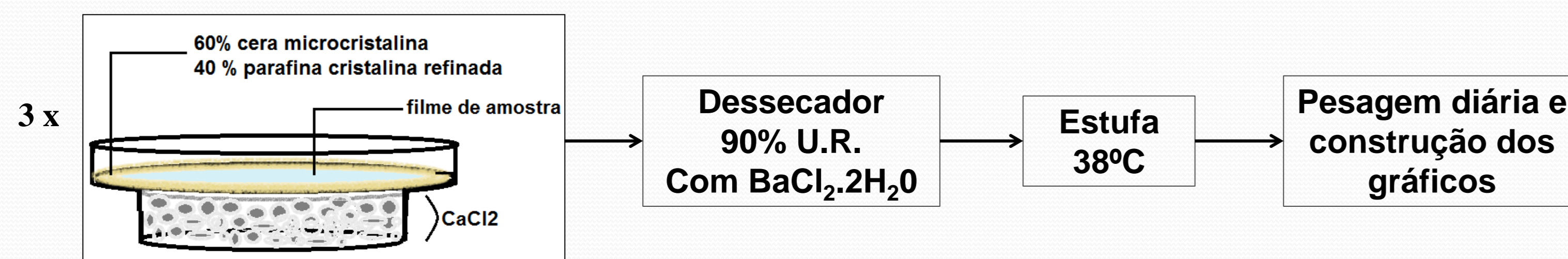
Tabela 1: Composição das amostras para o método gravimétrico.

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

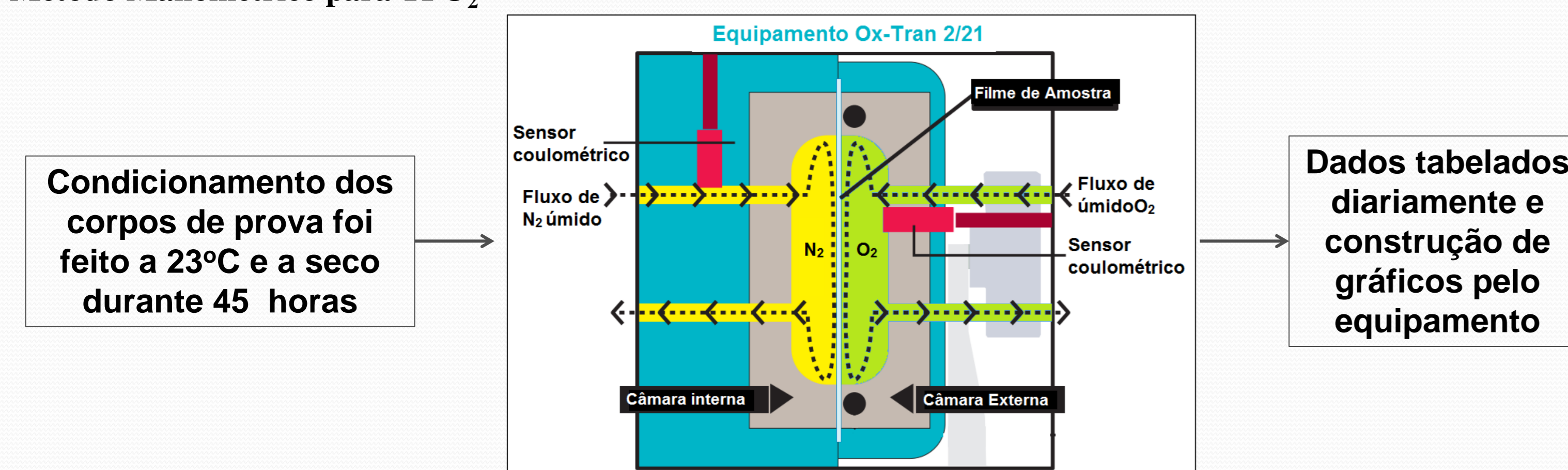
Tabela 2: Composição das amostras para o método coulométrico.

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 TPO<sub>2</sub>



## 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** $\left[\frac{\text{g} \cdot \text{água}}{\text{m}^2 \cdot \text{dia}}\right]$	Espessura média dos filmes [mm]	Coeficiente de Permeabilidade PVA** $\left[\frac{\text{g} \cdot \text{água} \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}}\right]$
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

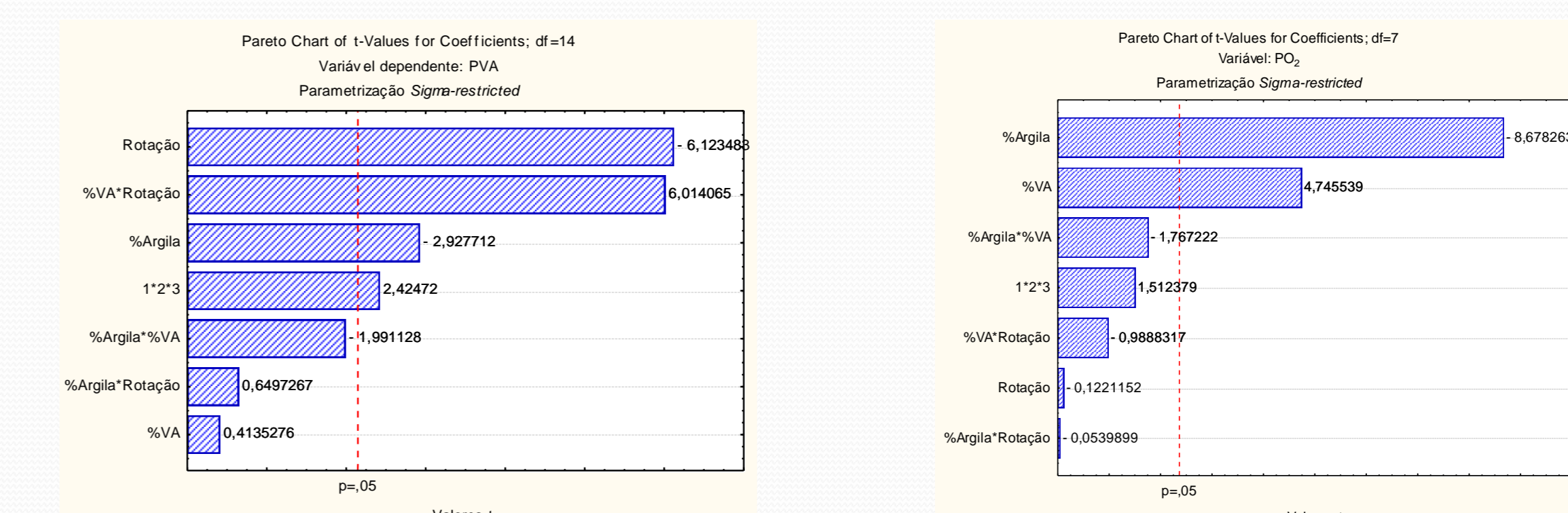
### Método Manométrico para TPO<sub>2</sub>

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 (TPO<sub>2</sub>) e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (PO<sub>2</sub>) a 23 °C, a seco e 1atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio.

Amostra	% Argila	% VA	% Rotação [rpm]	TPO <sub>2</sub> $\left[\frac{\text{Litro O}_2 \text{ (CNTP)}}{\text{m}^2 \cdot \text{dia}}\right]$	Espessura média dos filmes [µm]	Coeficiente de Permeabilidade PO <sub>2</sub> $\left[\frac{\text{Litro O}_2 \text{ (CNTP)} \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}}\right]$
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 PO<sub>2</sub> 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 (PO<sub>2</sub>), 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

<sup>1</sup> Bolsista CNPq; Graduação em Eng. Química - amandafmvieira@gmail.com.

<sup>2</sup> Mestrado em Engenharia Química - daianetls@hotmail.com

<sup>3</sup> Orientador: Pesquisador morales@feq.unicamp.br