

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUIMICA

GISLAINE RADAELLI

***ESTUDO DA PERMEABILIDADE A GASES DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIOLEFINA***

PORTO ALEGRE, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUIMICA

GISLAINE RADAELLI

***ESTUDO DA PERMEABILIDADE A GASES DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIOLEFINA***

Trabalho de conclusão apresentado  
junto a atividade de ensino “Projeto  
Tecnológico” do Curso de Química  
Industrial, como requisito parcial para  
a obtenção do grau de Químico  
Industrial

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Griselda Barrera Galland  
Orientadora

PORTO ALEGRE, 2017

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, por sempre terem acreditado em mim e me incentivarem, pela ajuda em todos os momentos, e agradeço em especial à minha mãe Ivete, por ser meu exemplo e apoio.

Agradeço à professora Griselda pela confiança em mim depositada, por todos os ensinamentos passados, pela paciência e pela oportunidade de bolsa.

Agradeço a todos os colegas e ex-colegas do K106, pelo aprendizado em laboratório, pelos cafés e bons momentos de descontração nos intervalos e também fora do laboratório.

Agradeço em especial à Fabi, que me acompanhou nas primeiras sínteses durante o período de bolsa e aos colegas Giovani e Nisar, que me acompanharam neste último projeto.

Agradeço a todos os professores e técnicos do Instituto de Química pela dedicação e ensinamentos.

Agradeço a meus mestres e guardiões espirituais, por toda proteção, orientação e amparo nesta longa jornada de aprendizado longe de casa.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

## **RESUMO**

Este projeto tecnológico tem por objetivo o estudo de permeabilidade a gás de compósitos de polímeros, pela investigação de parâmetros e variáveis operacionais do sistema utilizado e dos polímeros analisados. A permeabilidade é definida como a quantificação da transmissão de um permeante, gás ou vapor, através de um material resistente. Assim, o conceito de permeabilidade é normalmente associado com a avaliação das propriedades de barreira dos materiais plásticos. A avaliação de variáveis dos polímeros que interferem na permeabilidade foi feita através da caracterização e comparação de diferentes compósitos com diferentes cargas (grafeno e nanotubos de carbono) em diferentes matrizes de polímero (polietileno e polipropileno). Outro objetivo foi a otimização do equipamento utilizado, avaliando sua eficiência e reprodutibilidade do método. Os materiais poliméricos, que são amplamente utilizados para a embalagem de alimentos, não são barreiras absolutas contra o vapor de água, gases e substâncias orgânicas. Este fato reforça a importância deste estudo.

**Palavras-chave:** permeabilidade, polímeros, embalagens

## **ABSTRACT**

This technological project aims to study the gas permeability of polymer composites by the investigation of parameters and operational variables of the system used and of the polymers studied. Permeability is defined as the quantification of the transmission of a permeant, gas or vapor, through a resistant material. Thus, the concept of permeability is usually associated with the evaluation of the barrier properties of the plastic materials. The evaluation of the variables of the polymers that interfere in the permeability was made through the characterization and comparison of different composites with different fillers (graphene and carbon nanotubes) in different polymer matrices (polyethylene and polypropylene). Another objective was the optimization of the equipment used, evaluating its efficiency and the reproducibility of the method. Polymeric materials, which are widely used for food packaging, are not absolute barriers against water vapor, gases and organic substances. This fact reinforces the importance of this study.

**Key words:** permeability, polymers, packaging

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeitos de Grupos Funcionais em Coeficientes de Permeabilidade em Oxigênio ..	20
Tabela 2 - Temperatura de cristalização (Tc), temperatura de fusão (Tm), cristalinidade (Xc), taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PP-CNT e desvio padrão das medidas de OTR. ....	35
Tabela 3 - Temperatura de cristalização (Tc), temperatura de fusão (Tm), cristalinidade (Xc) e taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PE-CNT .....	37
Tabela 4 - Temperatura de cristalização (Tc), temperatura de fusão (Tm), cristalinidade (Xc) e taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PE-GO .....	39
Tabela 5 - Temperatura de cristalização (Tc), temperatura de fusão (Tm), cristalinidade (Xc) e taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PP-C8 GNS .....	40
Tabela 6 - Custos estimados de análise .....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**A:** área

**ASTM:** *American Society for Testing and Materials*

**c:** concentração do gás ou vapor permeante

**C8:** 1-octeno

**CNT:** nanotubos de carbono

**CNTP:** condições normais de temperatura e pressão

**D:** coeficiente de difusão ou difusividade

**E<sub>a</sub>:** energia de ativação para o processo de difusão

**E<sub>p</sub>:** energia de ativação aparente para a permeação

**GNS:** nanolâminas de grafeno, do inglês: *graphite nanosheet*

**GO:** grafite oxidada

**GTR:** taxa de transmissão de gás, do inglês: *gas transmission rate*

**HDPE:** polietileno de alta densidade, do inglês: *High-density polyethylene*

**ΔH<sub>s</sub>:** calor de sorção

**J:** fluxo de permeante (gás ou vapor) ou fluxo de difusão

**L:** espessura do filme de polímero

**MAP:** embalagem de atmosfera modificada (do inglês: *modified atmosphere packaging*)

**p:** pressão do gás ou vapor permeante

**OTR:** taxa de transmissão de oxigênio, do inglês: *oxygen transmission rate*

**PET:** tereftalato de polietileno

**PP:** polipropileno

**PE:** polietileno

**PS:** poliestireno

**PA:** poliamidas

**P:** coeficiente ou constante de permeabilidade

**Q:** quantidade total de permeante

**R:** constante dos gases ideais ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

**R':** permeância

**S:** coeficiente de solubilidade do permeante no polímero

**T:** temperatura em Kelvin

**T<sub>g</sub>:** Temperatura de transição vítrea

**t:** tempo

**TR:** taxa de transmissão, do inglês: *transmission rate*

**UR:** umidade relativa

**WVTR:** taxa de transmissão de vapor de água, do inglês: *water vapour transmission rate*



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	12
2.1. TEORIA DA PERMEAÇÃO .....	12
2.2. DIFUSÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO .....	15
2.3. PERMEAÇÃO ATRAVÉS DE POROS .....	17
2.4. UNIDADES DOS COEFICIENTES DE PERMEABILIDADE .....	17
2.5. VARIÁVEIS DO POLÍMERO .....	18
2.6. FATORES QUE AFETAM OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E SOLUBILIDADE ..	21
2.6.1. Pressão .....	21
2.6.2. Sorção .....	21
2.6.3. Temperatura.....	22
2.7. TAXA DE TRANSMISSÃO .....	23
2.8. MIGRAÇÃO .....	25
2.9. TEORIA DE VOLUME LIVRE .....	25
2.10. ADIÇÃO DE CARGAS .....	26
2.11. PERMEABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	27
2.12. O GRAFENO E SUAS FORMAS GRAFÍTICAS .....	28
3. OBJETIVOS.....	30
4. METODOLOGIA.....	31
4.1. EQUIPAMENTO .....	31
4.2. CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO .....	32
4.3. PREPARO DE AMOSTRAS .....	33
5. RESULTADOS .....	34
5.1. Nanocompósitos de polipropileno com nanotubos de carbono (PP-CNT) por mistura por fusão .....	34
5.2. Nanocompósitos de polietileno com nanotubos de carbono (PE-CNT) por polimerização <i>in situ</i> .....	36
5.3. Nanocompósitos de polietileno com grafite oxidada (PE-GO) por polimerização <i>in situ</i> ..	38
5.4. Nanocompósitos de polipropileno e 1-octeno com grafite (PP C8 GNS) por polimerização <i>in situ</i> .....	40
6. CUSTOS.....	42
7. CONCLUSÃO.....	43

REFERÊNCIAS .....	44
-------------------	----

## 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros têm substituído materiais convencionais como vidro, papel e metais em uma variedade de aplicações, devido as suas propriedades como baixo peso, baixo custo e boas propriedades mecânicas. Os polímeros mais usados são o tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS) e poliamidas (PA). Sua principal aplicação é a indústria de embalagens e dentro dela, a embalagem para alimentos. Nesta última aplicação, uma propriedade importante a se considerar é a propriedade de barreira ou permeabilidade, que irá influenciar diretamente na efetividade da conservação do alimento.

Os materiais poliméricos, que são amplamente utilizados para a embalagem de alimentos, não são barreiras absolutas contra o vapor de água, gases e substâncias orgânicas. Vários fatores influenciam as propriedades de barreira dos materiais de embalagem, tanto no próprio alimento como no ambiente. Dentre os principais fatores que afetam a permeabilidade de um polímero estão a solubilidade da pequena molécula permeante no polímero, empacotamento de cadeias e complexidade do grupo lateral, polaridade, cristalinidade, orientação, cargas, umidade e plastificação.

A permeabilidade ou barreira inversa é uma propriedade física importante para muitas aplicações industriais e biomédicas de polímeros. Por exemplo, são necessários polímeros com baixa permeabilidade, isto é, propriedades de barreira altas para aplicações de embalagens de alimentos para evitar perda de sabor, cor e qualidade e retardar a deterioração. Mas também existem inúmeras outras aplicações para polímeros com permeabilidade baixa, alta ou adaptada, como revestimentos protetores (por exemplo, tintas e vernizes), filtros e membranas para separação de gases ou líquidos e dessalinização de água e revestimentos de polímeros para liberação controlada de fármacos.

As propriedades de barreira dos plásticos indicam sua resistência à sorção e à difusão de substâncias como gases e compostos aromáticos. A dissolução e o comportamento do transporte de substâncias de baixo peso molecular em plásticos tornou-se cada vez mais importante nos últimos anos com o uso generalizado e em expansão de filmes de polímero e plásticos rígidos para embalagens de alimentos. A seleção ou desenvolvimento de plásticos para aplicações em embalagens de alimentos com especificações de projeto rigorosas relacionadas à sua dissolução e comportamento de difusão requer conhecimento e apreciação de muitos fatores que afetam esses fenômenos.

A proteção de alimentos da troca de gás e vapor com o meio ambiente depende da integridade dos pacotes e da permeabilidade dos próprios materiais de embalagem. Existem dois processos pelos quais gases e vapores podem atravessar materiais poliméricos:

1. Um efeito de poro, no qual os gases e os vapores fluem através de poros microscópicos, buracos e fissuras nos materiais.
2. Um efeito de solubilidade-difusão, em que os gases e os vapores se dissolvem no polímero em uma superfície, difundem através do polímero em virtude de um gradiente de concentração e evaporam-se na outra superfície do polímero. Esse processo é descrito como permeabilidade verdadeira.

Quando suficientemente finos, a maioria dos polímeros exhibe ambas as formas de permeabilidade. A porosidade cai muito acentuadamente à medida que a espessura de um polímero é aumentada, atingindo praticamente zero com muitos dos tipos mais espessos de materiais comercialmente disponíveis. A permeabilidade, no entanto, varia inversamente com a espessura do material e, portanto, não pode ser efetivamente eliminada apenas pelo aumento da espessura do material.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

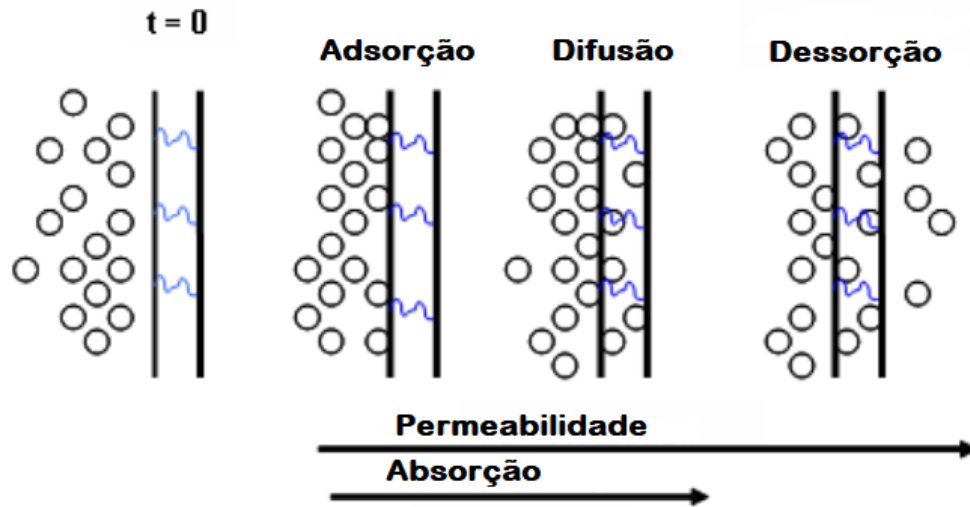
As embalagens feitas com plástico são permeáveis em diferentes graus a moléculas pequenas como gases, vapor de água e vapor orgânico e a outros compostos de baixo peso molecular como aromas, sabor e aditivos presentes nos alimentos. Como consequência das propriedades de barreira do material, a transferência destas moléculas varia. O conhecimento dos comportamentos de solução/difusão/permeação destas moléculas através do filme de polímero tornou-se cada vez mais importante nos últimos anos, especialmente para os polímeros utilizados no campo da embalagem de alimentos onde a contaminação do ambiente externo tem de ser evitada e a vida útil do alimento controlada pelo uso de técnicas de embalagem de atmosfera modificada (MAP). (Siracusa, 2012)

### 2.1. TEORIA DA PERMEAÇÃO

Vários fatores podem influenciar as propriedades de barreira de um material de embalagem, tal como contato com alimentos e condições ambientais como temperatura e umidade relativa. A difusão de permeantes através de um filme é influenciada pela estrutura do filme, permeabilidade do filme a gases ou vapor específicos, espessura, área, temperatura, diferença de pressão ou gradiente de concentração através do filme. (Siracusa, 2012)

A permeabilidade é definida como a quantificação da transmissão do permeante, gás ou vapor, através de um material resistente. Assim, o conceito de permeabilidade é normalmente associado com a avaliação quantitativa das propriedades de barreira de um material plástico. Em um material sem defeitos como orifícios ou rachaduras, o mecanismo primário para o fluxo de gás e vapor de água através de um filme ou revestimento é uma difusão ativada. Isto significa que o permeante se dissolve na matriz do filme no lado de maior concentração, difunde através do filme, conduzido por um gradiente de concentração e evapora da outra superfície. (Galić et al, 2000; Pauly, 1999)

Figura 1: Etapas da permeação



O segundo passo do fenômeno de permeabilidade, a difusão, depende do tamanho, forma e polaridade da molécula penetrante, do permeante e da cristalinidade, grau de reticulação e movimento segmentar e da cadeia polimérica da matriz de polímero. As moléculas gasosas são incapazes de permear através dos cristalitos poliméricos, porque são insolúveis no material. Assim, a permeação de gás em polímeros semicristalinos é confinada às regiões amorfas. (Kofinas, Cohen, e Halasa, 1994)

No que diz respeito à teoria, a permeação de gás através de um polímero é descrita por um modelo de difusão, usando as leis de Henry e Fick para obter a expressão que relaciona a taxa de permeação com a área e a espessura do filme. (Lee, Yam e Piergiovanni, 2008)

O mecanismo pode ser descrito para um filme polimérico homogêneo com espessura  $L$  e  $p$  como a pressão do permeante (com  $p_1 > p_2$ ) e  $c$  como a concentração de permeante diferente através do filme (com  $c_1 > c_2$ ). O fluxo de permeante (gás ou vapor), indicado por  $J$ , é descrito pela Primeira Lei de Fick:

$$J = -D \cdot \Delta c, \quad (1)$$

que, para a difusão unidimensional através de uma membrana polimérica e em condições estacionárias, pode ser escrito como

$$J = -D \frac{\Delta c}{L}, \quad (2)$$

onde  $J$  é o fluxo de difusão (expresso em  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $D$  o coeficiente de difusão ou difusividade (expressa em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) e  $\Delta c$  a diferença de concentração (expressa em  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) através da espessura da membrana  $L$  (expressa em  $\text{cm}$ ).  $D$  reflete a velocidade à qual o permeante difunde através do polímero. (Siracusa, 2012)

Sob condições de estado estacionário, um gás ou vapor difundirá através de um polímero a uma taxa constante se uma diferença de pressão constante for mantida através do polímero. O fluxo difusivo,  $J$ , de um permeante em um polímero pode ser definido como a quantidade passando por um plano (superfície) da área unitária normal à direção do fluxo durante o tempo unitário da seguinte maneira:

$$J = \frac{Q}{A.t} \quad (3)$$

onde  $Q$  é a quantidade total de permeante que passou pela área  $A$  durante o tempo  $t$ . A relação entre a taxa de permeação e o gradiente de concentração é de proporcionalidade direta e é incorporada na primeira lei de Fick:

$$J = - D \cdot \frac{\delta c}{\delta x} \quad (4)$$

Onde

$J$  é o fluxo (ou taxa de transporte) por unidade de área de permeante através do polímero

$C$  é a concentração do permeante

$D$ , definido como o coeficiente de difusão, reflete a velocidade à qual o permeante difunde através do polímero e é uma função da temperatura, além de poder ser uma função de concentração.

$\delta c/\delta x$  é o gradiente de concentração do permeante através de uma espessura  $\delta x$

A Equação acima pode ser usada para calcular a taxa de difusão de estabilização assumindo que  $D$  é constante e a concentração é apenas uma função da posição geométrica dentro do polímero. (Robertson, 2013)

## 2.2. DIFUSÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO

Quando um estado estacionário de difusão foi alcançado, o fluxo  $J = \text{constante}$  e pode ser integrado em toda a espessura total do polímero  $L$  e entre as duas concentrações, assumindo que o coeficiente de difusão  $D$  seja constante e independente de  $c$ :

$$J = \frac{D(c_2 - c_1)}{L} \quad (5)$$

Esta expressão pode ser reescrita por substituição por  $J$  usando a Equação (3). Isso permite o cálculo da quantidade de permeante  $Q$ , que difunde através de um polímero de área  $A$  no tempo  $t$ :

$$Q = \frac{D(c_2 - c_1)At}{L} \quad (6)$$

O produto dos coeficientes de difusão e de solubilidade  $DS$  é referido como o coeficiente ou constante de permeabilidade e é representado pelo símbolo  $P$ :

$$P = D.S \quad (7)$$

Onde  $S$  é o coeficiente de solubilidade do permeante no polímero, que reflete a quantidade de permeante no polímero. (Robertson, 2013)

Assim, o coeficiente de permeabilidade é o produto de um termo cinético ( $D$ ) que reflete a dinâmica do sistema penetrante-polímero e de um termo termodinâmico ( $S$ ) que depende das interações penetrante-polímero. O coeficiente de permeabilidade  $P$  representa a facilidade com que um gás permeia através de um polímero quando submetido a um gradiente de pressão:



$$P = \frac{QL}{At(p_1 - p_2)} \quad (8)$$

$$\frac{Q}{t} = \frac{P}{L} A (\Delta p) \quad (9)$$

O termo  $P/L$  é chamado de permeância e é representado pelo símbolo  $R'$ . A permeância não é uma propriedade do material, mas um indicador de avaliação de desempenho. (Robertson, 2013)

Existem quatro pressupostos feitos no tratamento simples da permeação. Primeiro, a difusão está no estado estacionário. Em segundo lugar, a relação concentração-distância através do polímero é linear. Em terceiro lugar, a difusão ocorre apenas em uma direção e em quarto lugar, tanto o coeficiente de difusão  $D$  quanto o coeficiente de solubilidade  $S$  são independentes da concentração. Como todos os pressupostos simplificadores, há muitos casos em que não são válidos e, em tais casos, as previsões feitas não são posteriormente confirmadas na prática. Embora o estado estacionário seja geralmente alcançado em poucas horas para moléculas pequenas, como  $O_2$ , moléculas maiores em polímeros de barreira (especialmente polímeros vítreos) podem demorar muito tempo a atingir o estado estacionário. Embora o coeficiente de difusão  $D$  e o de solubilidade  $S$  sejam independentes da concentração para muitos gases, como  $O_2$ ,  $N_2$  e, até certo ponto,  $CO_2$ , este não é o caso em que ocorre uma interação considerável entre polímero e permeante (por exemplo, água e filmes hidrofílicos). (Robertson, 2013)

Embora a estrutura química de um polímero possa ser considerada como o fator predominante que controla a magnitude do coeficiente de permeabilidade  $P$ , ele também varia com a morfologia do polímero e depende de muitos fatores físicos como densidade, cristalinidade e orientação (Pauly, 2005).

O coeficiente de permeabilidade  $P$  definido anteriormente é independente da espessura, porque a espessura já é contabilizada no cálculo de  $P$ . No entanto, a quantidade total de proteção proporcionada pela área da unidade de um material de barreira (ou seja, a

permeância  $P/L$ ) aproxima-se de zero assintoticamente. Conseqüentemente, à medida que a espessura do polímero  $L$  é aumentada para além de um certo valor, torna-se pouco econômico aumentar a espessura ainda mais para obter uma menor permeabilidade. (Robertson, 2013)

A difusão ocorre somente em uma direção, através do filme e não ao longo ou através dele; além disso, os coeficientes de difusão  $D$  e de solubilidade  $S$  são independentes da concentração de permeante. Este comportamento de difusão molecular em polímero é indicado como comportamento Fickiano, há muitos casos reais em que essas hipóteses não são válidas, como, por exemplo, quando o estado estacionário demora muito tempo a ser atingido (como polímero no estado vítreo) ou quando os coeficientes de difusão  $D$  e de solubilidade  $S$  estão correlacionados com a interação entre o permeante e os polímeros, tal como a interação entre água e filme hidrofílico ou como vapor de solvente que difunde através de filmes de polímero. Estes casos são indicados como comportamento não Fickiano. (Robertson, 2013)

### 2.3. PERMEAÇÃO ATRAVÉS DE POROS

Os poros, fissuras e micro-orifícios, não só permitem a transferência de massa entre o interior de uma embalagem e o meio ambiente, mas também permitem a penetração de micróbios. Mesmo um pequeno orifício tem o potencial de afetar significativamente a atmosfera da embalagem, sendo o efeito maior na concentração de  $O_2$  do que na concentração de  $CO_2$ .

Muitos pequenos defeitos levam a uma maior permeabilidade do que um pequeno número de grandes defeitos, para a mesma área inteira de defeitos. Quanto melhores forem as propriedades de barreira a gases do material de embalagem, mais significativo é o aumento relativo da permeabilidade devido a vazamentos. Ao contrário da permeação, o transporte de gases através dos poros envolve a difusão, mas não a adsorção e a dessorção. (Hanika et al. 2003)

### 2.4. UNIDADES DOS COEFICIENTES DE PERMEABILIDADE

O coeficiente de difusão  $D$  tem dimensões de comprimento<sup>2</sup> e tempo<sup>-1</sup> e é normalmente expresso em  $cm^2 s^{-1}$ . As dimensões utilizadas para o coeficiente de permeabilidade  $P$  e de solubilidade  $S$  são muito mais variadas e fonte de muita confusão. As dimensões de  $P$  são

$$P = \frac{\text{(Quantidade de permeante nas condições indicadas) (espessura)}}{\text{(Área) (tempo) (queda de pressão através do polímero)}}$$

A quantidade de permeante pode ser expressa em unidades de massa, mol ou volume. Para gases, o mais comum é o uso da medida de volume nas CNTP. A ASTM recomenda o uso da unidade *barrer* (B) para o coeficiente de permeabilidade P. Para isso, a quantidade de permeante é expressa em  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>, a espessura em cm, a área em cm<sup>2</sup>, o tempo em s<sup>-1</sup> e a queda de pressão em cmHg<sup>-1</sup>.

No sistema SI, as unidades de P são kg mm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> e os dados de permeabilidade em publicações científicas são comumente expressos nessas unidades com um termo exponencial de  $10^{-18}$  (Joo et al., 2011).

## 2.5. VARIÁVEIS DO POLÍMERO

As propriedades de barreira dos filmes dependem das estruturas moleculares específicas dos polímeros envolvidos. Uma estrutura que proporciona uma boa barreira aos gases pode proporcionar uma fraca barreira de vapor de água. Por exemplo, polímeros altamente polares tais como aqueles que contêm grupos hidroxila são excelentes barreiras a gás, mas fracas barreiras a vapor de água. Em contrapartida, os polímeros de hidrocarbonetos não-polares, como o polietileno, têm uma excelente barreira a vapor de água, mas propriedades de barreira a gás pobres. Qualquer agente que aumenta o número ou o tamanho das cavidades em um polímero ou torna segmentos de cadeia mais móveis aumenta a taxa de difusão. Um baixo valor do coeficiente de difusão D pode resultar de efeitos estáticos ou dinâmicos. Os efeitos estáticos incluem empacotamento molecular na fase amorfa, orientação e quantidade de cristalinidade. O empacotamento molecular afeta a forma como as moléculas permeantes se movem através do volume livre ou vacâncias no polímero. (Robertson, 2013)

Quando há uma pequena quantidade de volume livre, o movimento é limitado. Os monômeros simétricos levam a um bom empacotamento e, portanto, taxas de difusão mais baixas. A orientação geralmente leva a menor permeabilidade, pois pode aumentar a densidade de empacotamento, o que diminui o coeficiente de difusão D. No entanto, o mero alongamento nem sempre conduz à orientação das cadeias moleculares e, de fato, pode levar à formação de vazios que aumentam a permeabilidade. O aumento da cristalinidade pode reduzir a permeabilidade porque as regiões de cristal são impenetráveis na maioria dos polímeros

semicristalinos e o movimento deve ocorrer em torno dos cristalitos resultando em menor D. (Robertson, 2013)

Portanto, para ser um bom material de barreira total, o polímero deve possuir as seguintes propriedades:

1. Um certo grau de polaridade, tal como se encontra nos grupos nitrila, cloreto, fluoreto, acrílico ou éster.
  2. Alta rigidez da cadeia.
  3. Inércia ao permeante. Muitos polímeros, particularmente aqueles que contêm grupos polares, podem absorver a umidade da atmosfera ou de líquidos em contato com o polímero. Isso tem o efeito de inchaço ou plastificação do polímero e redução das propriedades de barreira.
  4. Empacotamento de cadeia fechado, provocado pela simetria molecular ou ordem, cristalinidade ou orientação. Os polímeros lineares com uma estrutura molecular simples levam a um bom empacotamento de cadeia e a uma menor permeabilidade ao permeante do que os polímeros cuja cadeia principal contém grupos laterais volumosos que conduzem a uma capacidade de empacotamento fraca. Quanto maior o grau de cristalinidade, menor a permeabilidade porque as regiões cristalinas são relativamente impermeáveis em comparação com as regiões amorfas.
  5. Alguma ligação ou atração entre cadeias. A ligação cruzada das cadeias de polímero restringe a sua mobilidade e, assim, diminui a sua permeabilidade, devido principalmente à diminuição do coeficiente de difusão. Por exemplo, no caso do polietileno, uma reticulação em torno de cada 30 unidades de monômero leva a uma redução do coeficiente de difusão pela metade. O efeito da reticulação é mais pronunciado para permeantes de grande tamanho molecular.
  6. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) alta. Abaixo da  $T_g$ , os segmentos têm pouca mobilidade e também há uma redução no volume livre. Assim, não só há menos vazios, mas, além disso, uma molécula difusora terá um caminho muito mais tortuoso através do polímero. Portanto, se um polímero tiver uma  $T_g$  alta, então é provável que sua temperatura de uso esteja abaixo da  $T_g$  e, conseqüentemente, terá propriedades de barreira melhoradas.
- A absorção de umidade por polímeros diminui a  $T_g$  e faz com que eles se amoleçam a temperaturas mais baixas. Em certos polímeros, a água atua como um lubrificante interno,

diminuindo a barreira de energia para os movimentos do segmento de corrente. (Robertson, 2013)

A Tabela 1 mostra o efeito que os diferentes grupos funcionais têm no coeficiente de permeabilidade de O<sub>2</sub>.

Tabela 1 - Efeitos de Grupos Funcionais em Coeficientes de Permeabilidade em Oxigênio

Natureza de R em (-CH <sub>2</sub> -CHR-)n	P (barrer)
-OH	0.0006
-CN	0.00024
-Cl	0.048
-F	0.09
-COOCH <sub>3</sub>	0.10
-CH <sub>3</sub>	0.90
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.5
-H	2.9

Fonte: Ashley, 1985.

Muitos pesquisadores relatam que existe uma correlação direta entre estrutura química e propriedades morfológicas (como densidade, cristalinidade e orientação) e o comportamento de permeabilidade de um polímero, mas até agora poucos estudos descrevem essa correlação. Por exemplo, (Pauly, 1999) estudou o efeito da cristalinidade no coeficiente de permeabilidade do polietileno de alta densidade (HDPE) quando o O<sub>2</sub> é utilizado como permeante. Ele encontrou uma diminuição da permeabilidade de 38 e 19,3%, respectivamente, com aumento da cristalinidade de 60%, para 69% e 81% ( $P \cdot 10^{-11}$  de 54,9, 20,9 e 10,6 cm<sup>3</sup> (CNTP) cm/cm<sup>2</sup> s (cm Hg)).

Os fenômenos de sorção e difusão ocorrem exclusivamente na fase amorfa de um polímero semicristalino e não nas suas zonas cristalinas. A porção cristalina aumenta o comprimento efetivo do caminho da difusão de gás e parece reduzir a mobilidade das cadeias de polímero na fase amorfa porque as extremidades da cadeia são bloqueadas nas lamelas da fase cristalina. (Olkhov et al, 2003; Weinkauff e Paul, 1990)

## 2.6. FATORES QUE AFETAM OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E SOLUBILIDADE

### 2.6.1. Pressão

No caso dos gases permanentes (que possuem ponto de condensação muito baixo), o coeficiente de permeabilidade  $P$  é independente da pressão do gás difusor. Isso também é verdade em muitos casos para outros gases e vapores, desde que não haja interação acentuada entre o polímero e o material difusor. No entanto, onde existe uma forte interação,  $P$  é considerado dependente da pressão e, em geral, aumenta à medida que a pressão aumenta. Isto é devido a um aumento no coeficiente de difusão  $D$  promovido pelo efeito plastificante do permeante sorvido e um aumento no coeficiente de solubilidade  $S$  devido à forma da isoterma de sorção. (Robertson, 2013)

### 2.6.2. Sorção

O termo sorção é geralmente usado para descrever a penetração inicial e a dispersão de moléculas permeantes na matriz polimérica e inclui tanto a adsorção (limitada à superfície do polímero) como a absorção (penetração no polímero) bem como formação de cluster.

O tipo mais simples de sorção (conhecido como Tipo I) surge quando tanto as interações polímero/permeante quanto permeante/permeante são fracas em relação às interações polímero/polímero; isto é, quando o comportamento ideal da solução diluída ocorre e a lei de Henry é obedecida. O coeficiente de solubilidade  $S$  é independente da concentração de sorvente a uma determinada temperatura e, portanto, a isoterma de sorção mostra uma dependência linear da concentração ( $c$ ) e da pressão de vapor ( $p$ ), de acordo com a relação:

$$c = S.p \quad (10)$$

Este tipo de comportamento é observado quando gases permanentes são sorvidos por polímeros elastoméricos sob baixa pressão (<1 atm) e decorrem da solubilidade muito baixa (<0,2%) desses gases permanentes nos polímeros. (Robertson, 2013)

A sorção de moléculas orgânicas também pode causar um aumento de duas a quatro vezes de permeabilidade a O<sub>2</sub>. As moléculas orgânicas atuam como agentes plastificantes, induzindo um aumento no volume livre de polímero. Os novos orifícios formados permitem a transferência de O<sub>2</sub>. (Robertson, 2013)

O termo *scalping* é usado para se referir à absorção de componentes do alimento, como sabor, aroma e pigmentos por embalagens plásticas. As propriedades de sorção são amplamente determinadas pelas características da embalagem, pelas propriedades das moléculas de sabor, composição da matriz alimentar e condições ambientais. A composição química, a rigidez da cadeia, a morfologia, a polaridade e a cristalinidade do polímero influenciam a absorção de sabor, tanto quanto a composição química, a concentração e a polaridade dos compostos de sabor, bem como a presença de outros constituintes químicos. Fatores externos, como o tempo de armazenamento, umidade relativa (UR), temperatura e a presença de outros componentes alimentares também podem afetar a solubilidade de compostos de aroma em alimentos embalados. (Sajilata et al., 2007; Caner, 2011)

### 2.6.3. Temperatura

A dependência do coeficiente de solubilidade S da temperatura em intervalos de temperatura relativamente pequenos pode ser representada por uma relação do tipo Arrhenius:

$$S = S_0 \exp -\frac{\Delta H_s}{RT} \quad (11)$$

onde  $\Delta H_s$  é o calor de sorção. Para os gases permanentes,  $\Delta H_s$  é pequeno e positivo e, portanto, S aumenta ligeiramente com a temperatura. Para vapores facilmente condensáveis,  $\Delta H_s$  é negativo devido à contribuição do calor de condensação e, portanto, S diminui com o aumento da temperatura. A dependência do coeficiente de difusão D da temperatura também pode ser representada por uma relação de tipo Arrhenius como a seguir:

$$D = D_0 \exp -\frac{E_d}{RT} \quad (12)$$

Onde  $E_d$  é a energia de ativação para o processo de difusão.  $E_d$  é sempre positivo e  $D$  aumenta com o aumento da temperatura. (Robertson, 2013)

Das duas equações anteriores, segue-se que

$$P = P_0 \exp \frac{-E_p}{RT} \quad (13)$$

onde

$E_p (=E_d + \Delta H_s)$  é a energia de ativação aparente para a permeação

$E_p$ ,  $E_d$  e  $\Delta H_s$  são expressos em  $\text{kJ mol}^{-1}$

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T$  é a temperatura em Kelvin

Segue-se que o coeficiente de permeabilidade  $P$  de um sistema específico polímero-permeante pode aumentar ou diminuir com os aumentos da temperatura dependendo do efeito relativo da temperatura no coeficiente de solubilidade  $S$  e de difusão  $D$ . Geralmente,  $S$  aumenta com o aumento da temperatura para gases e diminui para os vapores e  $D$  aumenta com a temperatura tanto para gases como para vapores. Por esta razão, o  $P$  de diferentes polímeros determinados a uma temperatura pode não estar na mesma ordem relativa a outras temperaturas. (Robertson, 2013)

## 2.7. TAXA DE TRANSMISSÃO

O tratamento anterior da difusão no estado estacionário assumiu que tanto o coeficiente de difusão  $D$  quanto o de solubilidade  $S$  são independentes da concentração, mas, na prática,



ocorrem desvios. A propriedade é então definida como a taxa de transmissão (TR) do material,

$$TR = \frac{Q}{At} \quad (14)$$

onde

Q é a quantidade de permeante que passa através do polímero

A é a área

t é o tempo

Permeabilidades de polímeros para vapor de água, gases e compostos orgânicos são muitas vezes apresentados desta maneira, especialmente no mundo comercial. Como guia, é possível assumir que se a espessura de uma camada de barreira for dobrada, a TR de um permeante é dividida pela metade. No caso da água, o termo WVTR (taxa de transmissão de vapor de água) é de uso comum. Para os gases, é utilizado o termo geral GTR (taxa de transmissão de gás), bem como o termo específico OTR (taxa de transmissão de oxigênio). (Robertson, 2013)

A taxa de transmissão TR está relacionada com o coeficiente de permeabilidade P da seguinte maneira:

$$P = \frac{Q}{At} \frac{L}{\Delta p} = TR \frac{L}{\Delta p} \quad (15)$$

Como a TR não inclui pressão do permeante nem espessura do polímero em suas dimensões, é necessário conhecer a pressão ou a concentração de permeante e a espessura do polímero, nas condições de medição. Além disso, uma vez que a TR não é uma constante real que é característica de um polímero, ela só deve ser usada como meio de comparação de ordens de grandeza. As unidades de ( $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) são usadas para WVTR e ( $\text{mL m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) para GTRs. (Robertson, 2013)

O coeficiente de difusão  $D$  de um determinado composto orgânico de baixo peso molecular (migrante) em um polímero depende do tipo molecular e da morfologia/estrutura, densidade e cristalinidade desse polímero. Há uma série de problemas envolvidos na comparação e interpretação dos valores de  $D$  determinados experimentalmente em polímeros. Isso resulta de complexas interações físicas e químicas entre os migrantes e a matriz polimérica do hospedeiro que pode ter uma influência significativa sobre a magnitude de  $D$ . A morfologia do polímero é função de suas características físico-químicas, bem como do processo de fabricação e história.  $D$  também pode ser influenciado pelo método experimental utilizado na sua determinação. Assim, a grande variedade de valores de  $D$  relatados para um mesmo migrante no mesmo polímero não deve ser considerado incomum ou incorreto. (Mercea, 2008)

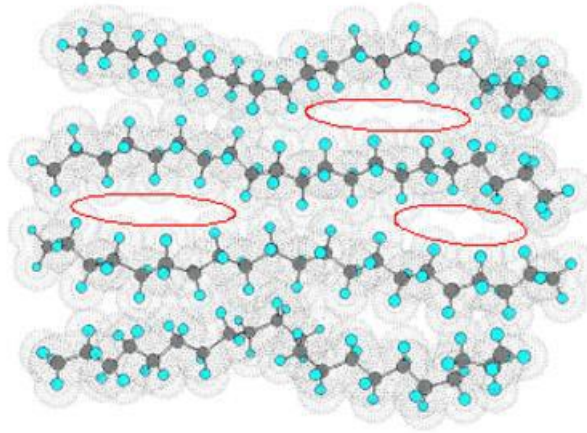
## 2.8. MIGRAÇÃO

A migração é a liberação de substâncias inicialmente presentes no material de embalagem para o alimento. Os plásticos contêm inúmeras substâncias de baixo peso molecular que podem migrar, incluindo monômeros, oligômeros e vários aditivos, como plastificantes e antioxidantes. Essas substâncias difundem através do material até chegarem à superfície interna da embalagem onde são parcialmente transferidas para o espaço superior e/ou dissolvidas nos alimentos. Isso pode resultar em perda de qualidade dos alimentos devido a mudanças de sabor ou cor, ou pode tornar o alimento tóxico sem alterar perceptivelmente as propriedades organolépticas dos alimentos. (Robertson, 2013)

## 2.9. TEORIA DE VOLUME LIVRE

O volume livre é gerado a partir dos espaços vazios entre as cadeias poliméricas, devido ao movimento delas, gerado por variação de temperatura. A localização dentro da matriz polimérica do volume livre, não é fixa, pois quando uma alteração de temperatura ocorre, sua posição pode mudar. Quanto menor a quantidade de volume livre, menor será a transmissão de um gás através da matriz, porque, se o tamanho de partícula é maior do que o volume de gás livre do material, mais difícil será a difusão. A difusão de gás também é favorecida quando as ligações intermoleculares da matriz são mais fracas, pois, nesse caso, a mobilidade da cadeia é maior e pode gerar um maior volume livre. (Soarnol. 2017)

Figura 2: Volume livre na matriz polimérica



#### 2.10. ADIÇÃO DE CARGAS

O efeito de cargas na permeabilidade a gás de compósitos poliméricos é muito complexo. Por exemplo, o coeficiente de permeabilidade ao gás diminui consideravelmente quando cargas em pó são introduzidas nos polímeros em quantidades de até 5-10%. O valor de P continua a diminuir, mas menos rapidamente, quando o conteúdo de carga é aumentado ainda mais até 20-30% por volume. A permeabilidade cresce acentuadamente quando o conteúdo de carga é alto (40-50%). Tal característica da permeabilidade está relacionada com a complexidade do mecanismo de transferência de gás num sistema heterogêneo como o sistema polímero-carga. Em sistemas heterogêneos, a fase que determina a transferência de gás através de um material é a fase contínua, nesse caso a fase polimérica. Usualmente, as moléculas de polímero são adsorvidas na superfície da carga, e então estruturas mais densamente empacotadas são formadas, com menos permeabilidade a gás. Quando o conteúdo de carga na fase polimérica é alto, aparentemente rupturas aparecem, isto é, sua continuidade é interrompida. Em um polímero altamente preenchido, capilaridades abertas são formadas que garantem transferência de gás em fase: a permeabilidade à difusão é substituída pelo fluxo de gás molecular ou viscoso. (Tager, 1978, p 642)

## 2.11. PERMEABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A possibilidade de melhorar o desempenho de barreira das embalagens de polímeros pela preparação de nanocompósitos é um campo muito atraente porque é um procedimento de baixo custo. Deve-se ter em consideração os principais fatores que afetam a permeabilidade relacionada ao polímero e nanocompósitos, como o grau de cristalinidade e as fases cristalinas do polímero, a mobilidade da fase amorfa, nível da dispersão e orientação das nanocargas na matriz polimérica. (Siracusa, 2012)

A incorporação de nanopartículas em polímeros atraiu um interesse considerável devido à capacidade de obter excepcionais melhorias de propriedade com baixos níveis de carga, em particular, aprimoramentos nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira. Além disso, esses nanocompósitos podem atuar como um sistema de embalagem antimicrobiana inibindo o crescimento de deterioração e micro-organismos patogênicos, geralmente por contato direto com micro-organismos ou por liberação de nanopartículas com propriedades antimicrobianas (Emamifar et al., 2011; Espitia et al., 2013).

As abordagens teóricas sobre as propriedades de barreira dos nanocompósitos, tratam as cargas como partículas impermeáveis não sobrepostas e não assumem mudanças na permeabilidade na matriz polimérica. Efetivamente, isso significa que a permeabilidade do composto será menor do que a permeabilidade da matriz (polímero não preenchido) por um fator igual à tortuosidade do caminho no compósito (simplesmente assumindo que o caminho penetrante não atravessa partículas de carga). Esta abordagem obviamente ignora quaisquer mudanças induzidas pela carga na morfologia do cristal de polímero e, portanto, não se espera que tenha um bom poder preditivo para nanocompósitos com base em polímeros semi-cristalinos. No entanto, espera-se que funcione muito bem para polímeros amorfos, para elastômeros e para polímeros semi-cristalinos cujos cristalitos são substancialmente menores do que a distância entre as partículas da carga. (Nielsen, 1967; Cussler, et al, 1988; Fredrickson e Bicerano, 1999; Bharatdwaj, 2001)

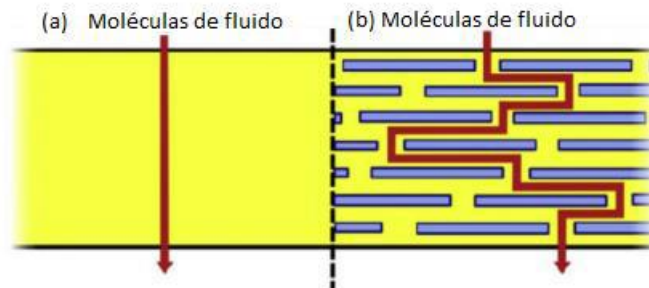
Essa tortuosidade foi calculada para cargas completamente alinhadas (todas as cargas têm sua superfície maior paralela às superfícies do filme, mas não há ordem no centro de massa da carga) e sua contribuição para a permeabilidade do compósito será:

$$\frac{P_{comp}}{P_{pol}} = \frac{1-\varphi}{1+a\varphi} \quad (16)$$

Sendo  $P_{comp}$  o coeficiente de permeabilidade do compósito e  $P_{pol}$  o coeficiente de permeabilidade do polímero. Com uma relação de aspecto de carga (para cargas quadradas de comprimento e largura iguais a  $X$  e espessura  $L$ ,  $a = X/2L$ ) e  $\phi$  a fração volumétrica do material de carga. (Nielsen, 1967)

A figura ilustra o caminho tortuoso através do material nanocompósito, fazendo com que o processo de difusão seja mais lento. (Cui, Kundalwal, Kumar, 2016)

Figura 3: (a) Matriz sem adição de cargas; (b) Caminho tortuoso através do nanocompósito



## 2.12. O GRAFENO E SUAS FORMAS GRAFÍTICAS

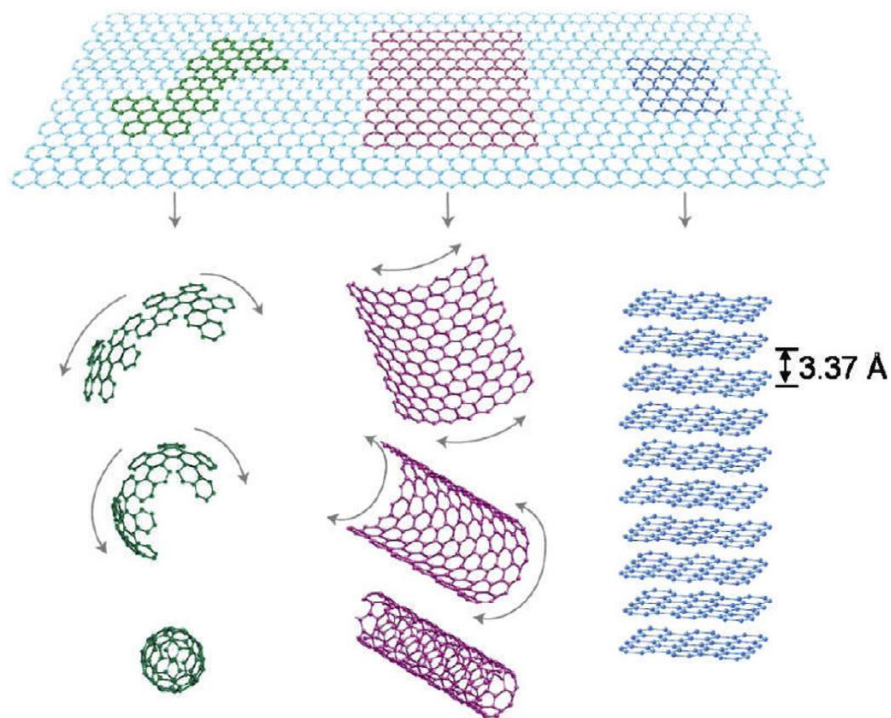
O grafeno, uma monocamada de átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  e ligados numa estrutura hexagonal, tem atraído enorme interesse de pesquisa nos últimos anos devido às suas propriedades superiores. É visto como a unidade estrutural básica de todos os outros alótropos grafíticos de carbono, incluindo grafite, nanotubos de carbono e fulerenos. (Cui, Kundalwal, Kumar, 2016)

Desde a sua descoberta em 1991, os nanotubos de carbono (CNT) têm sido foco de investigação considerável. Devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, os CNTs transformaram-se em potenciais candidatos para a preparação de nanocompósitos poliméricos. Existem dois tipos básicos de CNT: nanotubos de carbono de parede única e nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A obtenção de um tipo ou de outro está diretamente relacionada com os procedimentos de síntese. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas consistem em cilindros de grafeno aninhados coaxialmente em torno de um

núcleo central oco com separação interlamelar de aproximadamente 0,34 nm. Já os nanotubos de carbono de parede única podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada em um cilindro sem costura. (Fim et al, 2014)

A grafite, que é um material de baixo custo, é um mineral cinza metálico encontrado na natureza na forma de flocos ou em pó com vários tamanhos de partícula. Cada camada que compõe a grafite é formada por lâminas de grafeno. A grafite é quimicamente similar aos nanotubos de carbono e estruturalmente análoga aos silicatos em camada, sendo por isso uma nanocarga potencial para uso em materiais poliméricos. (Fim et al, 2014)

Figura 4: O grafeno é o bloco de construção de todas as formas gráficas. Ele pode ser embrulhado em fulerenos de dimensão zero, rolado em nanotubos unidimensionais, ou empilhado em grafite tridimensional.



### **3. OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é a otimização do equipamento utilizado para análise de permeabilidade quanto à reprodutibilidade dos resultados.

Objetivos específicos: caracterizar e comparar diferentes compósitos de diferentes matrizes de polímero e nanocargas com relação à permeabilidade ao oxigênio. Avaliar os efeitos dos componentes, do teor de carga, da cristalinidade e da estrutura das cadeias poliméricas na permeabilidade.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. EQUIPAMENTO

A taxa de transmissão de oxigênio foi medida usando o analisador manométrico de permeação de gás Lyssy L100-5000, Illinois Instruments, fabricado no Reino Unido, conectado a bomba de vácuo. O analisador não possui controle de temperatura interno, de modo que um termostato de resfriamento externo foi acoplado ao equipamento para manter a temperatura de medição a 23°C, como a maioria dos padrões de teste recomendam. O cilindro de gás oxigênio, deixado do lado de fora da sala, era mantido a 5 bar, com o oxigênio chegando até o equipamento através de uma linha de gás. Somente uma câmara de cada vez foi utilizada, pois a bomba de vácuo não tinha potência para fazer vácuo eficiente nas duas câmaras ao mesmo tempo.

Para cada amostra foram obtidos 3 resultados em equilíbrio e os resultados relatados foram a média desses 3 resultados em equilíbrio. Os resultados dos testes são expostos diretamente em  $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  e são documentados usando uma impressora térmica embutida.

Figura 5: Analisador de permeabilidade (à esquerda) e banho de controle de temperatura (à direita)





O instrumento funciona de acordo com o método de medição que tornou-se padrão em quase todos os países: o método manométrico ASTM D1434.

O princípio de medição dinâmica é bem aplicável para a medição da permeabilidade de praticamente todos os gases conhecidos. Os gases típicos que podem ser medidos incluem ar, oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, hidrogênio e hélio. Neste estudo, o gás utilizado nas medidas foi o oxigênio.

O princípio de medição é:

1. Evacuação da câmara de medição para uma pressão definida.
2. Aumento de pressão na câmara de medição dependendo da permeabilidade da amostra.
3. Medida do tempo necessário para um pequeno aumento definido da pressão dentro de dois limites selecionáveis. Quanto mais permeável o filme, mais curto o tempo de medição.

O instrumento adequa-se para a determinação da permeabilidade a gás de lâminas com uma espessura entre 0,01-2 mm de acordo com uma permeabilidade entre 0,3-10000 cc/m<sup>2</sup>.dia.

#### 4.2. CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO

O instrumento é calibrado com um padrão de teste de permeabilidade conhecido (por exemplo, poliéster 25  $\mu$  = 30 ml/m<sup>2</sup>.dia para ar), um complexo de alumínio é instalado e a taxa de vazão específica é determinada. As medições são repetidas até que os resultados sejam reprodutíveis dentro de uma variação definida. O processador calcula a partir dos intervalos de tempo resultantes e dos fatores individuais da taxa de vazamento armazenada, que permite cálculos diretos da permeabilidade em ml/m<sup>2</sup>.dia. Uma vez calibrado o equipamento não há a necessidade de calibração cada vez que for utilizá-lo. Entretanto é necessário calibrar o equipamento toda vez que ocorrer a troca do cilindro de gás.

#### 4.3. PREPARO DE AMOSTRAS

Os filmes poliméricos para as análises de permeabilidade foram feitos em uma prensa de alta pressão a 140-150°C por um tempo de 2 a 12 minutos, variando conforme as propriedades de cada amostra. Para a análise, é necessário um filme de dimensão mínima 11x11 cm, sem nenhum tipo de bolha ou fissura que possa interferir no resultado e que seja o mais homogêneo possível. Prepara-se o filme em um porta-amostra adesivo específico para o equipamento. As espessuras dos filmes variaram de 0,10 a 0,35 mm.

## 5. RESULTADOS

A permeação de oxigênio de filmes poliméricos foi medida. As amostras de polímeros utilizadas para teste foram selecionadas de compósitos poliméricos sintetizados pelo grupo de pesquisa, variando-se a carga de adição, monômero e co-monômero. Alguns dados de cristalinidade e ponto de fusão foram tirados dos artigos correspondentes.

### 5.1. Nanocompósitos de polipropileno com nanotubos de carbono (PP-CNT) por mistura por fusão

Nanocompósitos de polipropileno (PP) isotático comercialmente disponível com diferentes percentuais de nanotubos de carbono (CNT) foram fabricados pelo método de mistura por fusão. Os nanotubos de carbono foram sintetizados pela pirólise de serragem da indústria de móveis e ferroceno ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) foi utilizado como catalisador da síntese. (Bernd et al, 2016)

Cada amostra foi medida duas vezes, para avaliar a reprodutibilidade do analisador e as duplicatas mostraram diferenças pouco significativas, tendo uma dispersão maior no nanocompósito PP-CNT de 5% e no PP puro, como mostra a Tabela 2, sendo o desvio padrão calculado entre os dois resultados das duplicatas.

Tabela 2 - Temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), cristalinidade ( $X_c$ ), taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PP-CNT e desvio padrão das medidas de OTR.

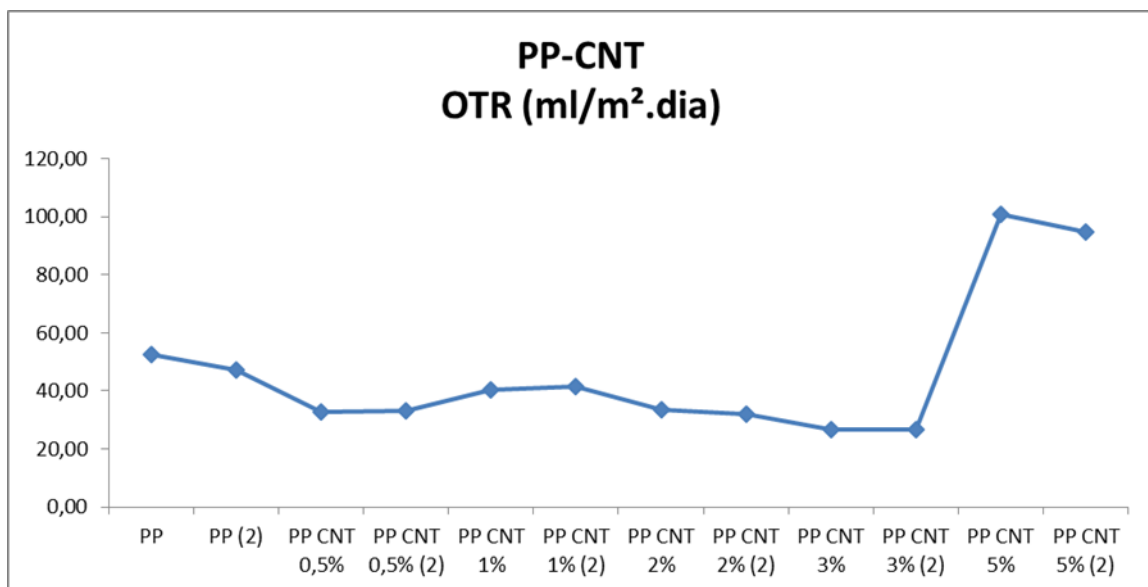
Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)	OTR (ml/m <sup>2</sup> .dia)	Desvio padrão de OTR
PP	115	163	69	52,54	3,736
PP (2)				47,25	
PP CNT 0,5%	116	162	64	32,88	0,186
PP CNT 0,5% (2)				33,15	
PP CNT 1%	117	162	70	40,28	0,882
PP CNT 1% (2)				41,53	
PP CNT 2%	118	162	70	33,52	1,095
PP CNT 2% (2)				31,97	
PP CNT 3%	120	164	72	26,57	0,045
PP CNT 3% (2)				26,51	
PP CNT 5%	120	164	72	100,82	4,404
PP CNT 5% (2)				94,59	

Há uma diminuição da permeabilidade dos nanocompósitos entre 0,5 e 3% de CNT em relação ao PP puro. Com 3% de CNT, a permeabilidade do PP foi reduzida pela metade, o que mostra que estas cargas são eficientes como barreira a gás.

Há um grande aumento da permeabilidade do filme com 5% de carga, como mostra o Gráfico 1. Provavelmente isto se deve a aglomerações dos CNT, que diminuem a homogeneidade da distribuição da carga, facilitando o caminho do oxigênio. Logo, a eficiência das cargas como propriedade de barreira está limitada a percentuais menores.

A cristalinidade, assim como a temperatura de cristalização, dos nanocompósitos teve um pequeno aumento em relação ao PP puro, porém não se tem uma relação direta com o aumento de permeabilidade.

Gráfico 1: Taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PP-CNT



## 5.2. Nanocompósitos de polietileno com nanotubos de carbono (PE-CNT) por polimerização *in situ*

Estas amostras foram obtidas por polimerização *in situ* de etileno com nanotubos de carbono de parede múltipla (comerciais). No processo de polimerização *in situ*, a nanocarga, o catalisador e o monômero são colocados no reator de polimerização e o polímero cresce diretamente sobre a superfície da carga. (Fim et al, 2014)

Tabela 3 - Temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), cristalinidade ( $X_c$ ) e taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PE-CNT

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)	OTR (ml/m <sup>2</sup> .dia)
PE	130	120	65	53,87
PE CNT 1,1%	-	-	-	36,70
PE CNT 1,5%	131	119	65	40,43
PE CNT 2,0%	-	-	-	39,24
PE CNT 2,6%	130	119	74	38,62
PE CNT 4,8%	-	-	-	27,68
PE CNT 5,5%	130	120	74	35,13
PE CNT 7,1%	130	120	50	58,93
PE CNT 10,0%	131	119	68	58,11

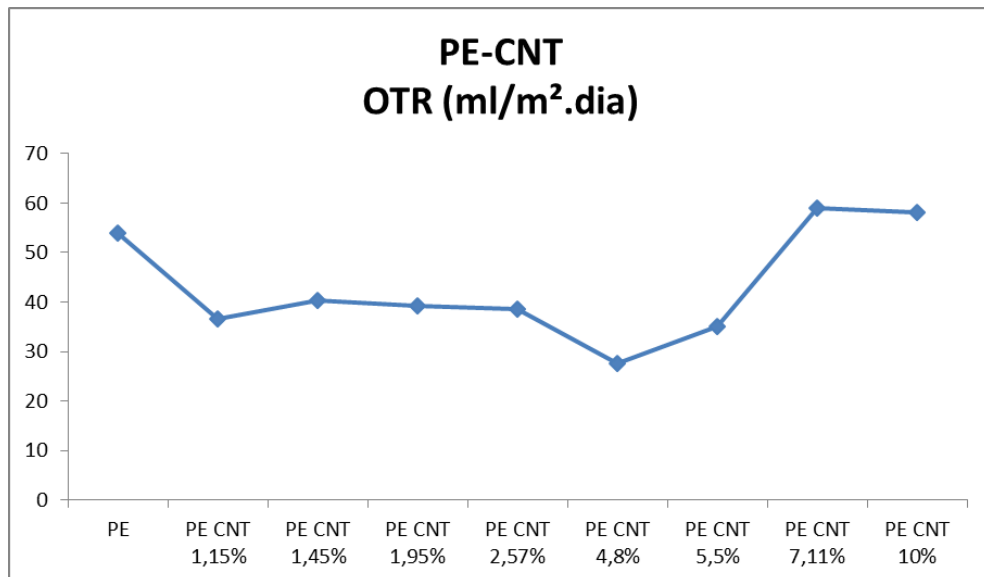
A cristalinidade dos nanocompósitos varia em relação ao PE puro, sem apresentar tendência e parece não ter relação com a variação de permeabilidade. As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) não tiveram mudanças significativas.

Vemos que o PE puro tem uma permeabilidade (53,87 ml/m<sup>2</sup>.dia) similar ao do PP puro (52,54 ml/m<sup>2</sup>.dia). A permeabilidade do PE diminuiu praticamente pela metade com o aumento de CNTs até o percentual de 4,8% (27,68 ml/m<sup>2</sup>.dia) e logo começa a aumentar outra vez, mas esse aumento não é tão drástico como no caso do PP-CNT feito por mistura por fusão. É possível que a aglomeração das nanocargas que pode ter acontecido no PP, devido ao

método de mistura, é muito menor nos nanocompósitos feitos por polimerização *in situ* em que a carga é misturada com o monômero e não com o polímero.

Vemos que com 5,5% de CNT em PE, a permeabilidade do nanocompósito ainda é menor que a do PE puro, já no caso do PP aumenta ao dobro com a adição de 5% de CNT. No caso do PE, mesmo com 10% de CNT a permeabilidade do filme de PE/CNT é próxima à do PE puro.

Gráfico 2: Taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PE-CNT



### 5.3. Nanocompósitos de polietileno com grafite oxidada (PE-GO) por polimerização *in situ*

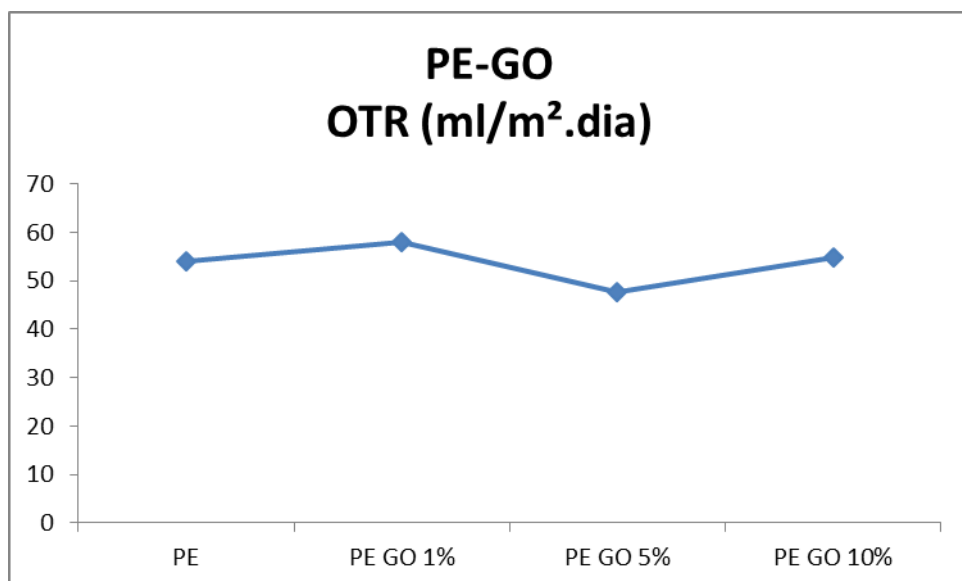
Foram preparadas também nanocompósitos por polimerização *in situ* de polietileno (PE) usando grafite oxidada (GO) como carga. (Pavoski et al, 2015)

Tabela 4 - Temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), cristalinidade ( $X_c$ ) e taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PE-GO

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)	OTR (ml/m <sup>2</sup> .dia)
PE	116	131	69	53,87
PE GO 1%	118	132	78	58,10
PE GO 5%	-	-	-	47,73
PE GO 10%	119	134	78	54,77

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) mostraram um pequeno aumento. As cristalinidades ( $X_c$ ) dos nanocompósitos foram maiores do que as do PE puro, mostrando o poder de nucleação do material de carga, porém também sem relação com a permeabilidade.

Gráfico 3: Taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PE-GO





Neste caso parece que o teor de grafite oxidada não afetou significativamente a permeabilidade do nanocompósito, com um pequeno decréscimo com 5% de GO e depois com 10% de carga, a permeabilidade do PE-GO retorna a um valor similar ao do PE puro.

É possível que a oxidação da carga tenha afetado a ordem ou orientação da grafite, influenciando assim no empacotamento molecular, que fez com que esta carga não tivesse um efeito de barreira tão pronunciado, como nos casos anteriores.

#### 5.4. Nanocompósitos de polipropileno e 1-octeno com grafite (PP C8 GNS) por polimerização *in situ*

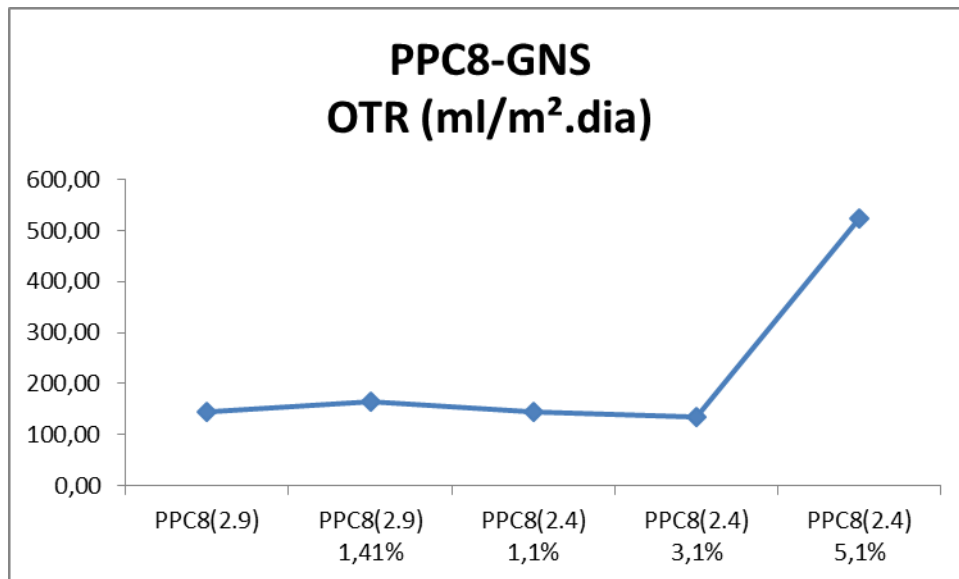
O comonômero de 1-octeno foi escolhido para ser inserido na cadeia de polipropileno com o objetivo de obter um polímero com ramificações longas que diminuirão a organização cristalina das cadeias. Como o objetivo final da copolimerização foi obter um polipropileno mais flexível do que o homopolímero de PP, mas com boas propriedades mecânicas, foram utilizadas pequenas quantidades de 1-octeno. Além da variação no percentual de carga (1 a 5%) de nanolâminas de grafeno (GNS) comerciais, foram adicionadas diferentes quantidades de 1-octeno (2,4 e 2,9 mol %). (Milani et al, 2015)

Tabela 5 - Temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), cristalinidade ( $X_c$ ) e taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PP-C8 GNS

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)	OTR (ml/m <sup>2</sup> .dia)
PPC8(2.9)	81	123	38	145,23
PPC8(2.9) 1,4%	83	124	36	164,24
PPC8(2.4) 1,1%	86	125	40	143,58

PPC8(2.4) 3,1%	87	125	40	135,11
PPC8(2.4) 5,1%	88	123	44	523,08

Gráfico 4: Taxa de transmissão de oxigênio (OTR) dos nanocompósitos PP-C8-GNS



O copolímero de propeno-1-octeno possui mais ramificações, que aumentam o volume livre e também diminuem a rigidez da cadeia. Isso faz com que sejam muito mais permeáveis que o PP puro. Comparando a permeabilidade do copolímero com aproximadamente mesmo teor de carga GNS 1,4 e 1,1%, o que tem mais 1-octeno (2,9 mol %) tem uma permeabilidade maior, o que provavelmente seja causado por um maior número de ramificações.

## 6. CUSTOS

Os custos de eletricidade foram estimados considerando um consumo de 8h por dia, aproximadamente, por análise. Para os cálculos considera-se a potência de 300 VA (210 W) do aparelho analisador, a potência da bomba de vácuo em torno de 560 W e do banho de aquecimento de 1,5 kW. Toma-se por base o valor de R\$ 0,48 para o consumo de 1kWh, de acordo com a fornecedora de energia elétrica local.

Considera-se o custo de oxigênio em forma de gás comprimido, fornecido em cilindro de 10m<sup>3</sup> de volume, por um valor de R\$ 1251,70 por cilindro, de acordo com orçamento da empresa White Martins. O consumo de gás oxigênio pode variar conforme a amostra. A estimativa foi avaliada por diferença de pressão do cilindro, sendo a inicial de 200 kgf/cm<sup>2</sup>, e considerando uma diminuição de aproximadamente 5 kgf/cm<sup>2</sup> para cada 10 análises feitas.

Para os custos de manutenção, considera-se uma manutenção e calibração anual com valor estimado de R\$1000,00. Para uma média de 200 amostras medidas por ano, tem-se o valor de R\$5,00 por amostra. Os custos de mão-de-obra de operador técnico foram estimados considerando salário de R\$2000,00 e R\$12,50 por hora de trabalho. A dedicação para cada amostra leva em torno de 2h, devido à automação do aparelho.

Tabela 6 - Custos estimados de análise

Especificação e Quantidade	Valor (R\$)
18,18 kWh (analisador + bomba + banho de T)	8,72
Manutenção	5,00
Oxigênio 4.0 (estimativa por amostra)	3,13
Operador	25
Total por análise de amostra	41,85

## 7. CONCLUSÃO

O sistema manométrico utilizado mostrou ser uma boa opção para monitoramento de permeabilidade em polímeros e apresentou boa reprodutibilidade.

A cristalinidade, embora possa afetar na permeabilidade do material, não tem um efeito tão significativo quanto tem a adição de cargas no polímero.

A linearidade da cadeia mostrou-se um fator importante dentre as variáveis que interferem na permeabilidade do polímero, sendo que para polímeros lineares tem-se melhores propriedades de barreira.

O método de obtenção do nanocompósito (por mistura por fusão ou por polimerização *in situ*) teve uma influência importante na permeabilidade, especialmente para teores altos de nanocarga. Essa influência provavelmente é causada por diferenças na distribuição da carga na matriz polimérica. Os melhores resultados foram obtidos para polimerização *in situ*, onde se tem uma melhor distribuição da carga na matriz polimérica e uma consequente melhora das propriedades de barreira.

## REFERÊNCIAS

Ashley, R.J., Permeability and plastics packaging, em: Polymer Permeability, Comyn, J. (Ed), **Elsevier Applied Science**, Essex, England, (Reimp. 1994), pp. 269–308, 1985.

Bernd, M. G. S.; Bragança, S. R.; Heck, N.; Silva Filho, L. C.P.; Synthesis of carbon nanostructures by the pyrolysis of wood sawdust in a tubular reactor. **Journal of Materials Research and Technology** 237, 1-7. 2017

Bharatdwaj, R. K., Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, 34:9189–9192, 2001.

Caner C. Sorption phenomena in packaged foods: Factors affecting sorption processes in packageproduct systems. **Packaging Technology and Science** 24: 259–270. 2011.

Choudalakis, G.; Gotsis, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**. 45, 967–984, 2009.

Cui, Y.; Kundalwal, S. I.; Kumar, S. Gas barrier performance of Graphene/polymer nanocomposites. **Carbon**. 98:313-333. 2016.

Cussler, E. L.; Hughes, S. E.; Ward, W. J.; Aris. R. Barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, 38:161–174, 1988.

Emamifar, A.; Kadivar, M.; Shahedi, M.; Soleimanian-Zad, S. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice. **Food Control**, 22, 408–413, 2011.

Espitia, P. J. P.; Soares, N. D. F. F.; Teófilo, R. F.; dos Reis Coimbra, J. S.; Vitor, D. M.; Batista, R. A. Physical–mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, 94, 199–208. 2013

Fim, F. C.; Radaelli, G.; Azambuja D. S.; Galland G. B. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ, **Polímeros**, vol. 24, n. 3, p. 373-380, 2014

Fredrickson, G. H.; Bicerano, J., Barrier properties of oriented disk composites. **Journal of Chemical Physics**, 110:2181–2188, 1999.

Galić, J., Galić, K., Kurtanek, M., e Ciković, N., Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging, **Polymer Testing**, vol. 20, no. 1, pp. 49–57, 2000.

Hanika M.; Langowski H.-C.; Moosheimer U.; Peukert W. Inorganic layers on polymeric films— Influence of defects and morphology on barrier properties. **Chemical Engineering and Technology** 26: 605–614. 2003

Joo M.J.; Lewandowski N.; Auras R., Harte J.; Almenar E. Comparative shelf life study of blackberry fruit in bio-based and petroleum-based containers under retail storage conditions. **Food Chemistry** 126: 1734–1740, 2011.

Kofinas, P.; Cohen, R. E.; Halasa, A. F., Gas permeability of polyethylene/poly(ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers, **Polymer**, vol. 35, no. 6, pp. 1229–1235, 1994.

Lee, D. S.; Yam, K. L.; Piergiovanni, L. **Food Packaging Science and Technology**, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.

Mercea P. 2008. Appendix I. em: **Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals**, 2<sup>a</sup> ed., Piringer O.G., Baner A.L. (Eds). Weinheim, Germany: Wiley-VCH, pp. 525–589.

Milani M. A.; González D.; Quijada R.; Benavente R.; Arranz-Andrés J.; Galland G. B., Synthesis, characterization and properties of poly(propylene-1-octene)/graphite nanosheet nanocomposites obtained by in situ polymerization, **Polymer** 65, 134-142, (2015)

Nielsen, L. E. Models for the permeability of filled polymer systems. **Journal of Macromolecular Science - Chemistry**, A1:929–942, 1967.

Olkhov, A. A.; Vlasov, S. V.; Iordanskii, A. L.; Zaikov, G. E.; Lobo, V. M. M., Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PHB/PVA blends, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 90, no. 6, pp. 1471– 1476, 2003.

Pauly, A. S., Permeability and diffusion data, em **Polymer Handbook**, J. Brandrup, E. H. Immergut, e E. A. Grulke, Eds., John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 4<sup>a</sup> ed., 1999.

Pauly S., Permeability and diffusion data. em: **Polymer Handbook**, 4<sup>a</sup> ed., Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. (Eds), New York: Wiley-Interscience, Section VI-543, 2005

Pavoski, G., Maraschin T., Milani M. A., Azambuja D. S., Quijada R., Moura C. S., Basso N. S., Galland G. B., Polyethylene/reduced graphite oxide nanocomposites with improved morphology and conductivity, **Polymer** 81, 79-86, (2015)

Robertson, G. L. & Group, **Food Packaging Principles and Practice**. Taylor & Francis Group, 3<sup>a</sup> ed., CRC Press, 2013

Sajilata M.G.; Savitha K.; Singhal R.S.; Kanetkar V.R. Scalping of flavors in packaged foods. Comprehensive Reviews in **Food Science and Food Safety** 6: 17–35. 2007.

Siracusa, V. Food packaging permeability behaviour: A report. **International Journal of Polymer Science**, 2012.

Soarnol. **Gas Barrier Seminar**. Gas transmission coefficient and free volumen.

[disponível em] <<http://www.soarnol.com/eng/solution/solution060313.html>> [consulta: 14 de abril de 2017)

Tager, A.; **Physical chemistry of polymers**, 2<sup>a</sup> ed., Mir Publishers, 1978

Weinkauff D. H.; Paul, D. R. **The effects of structural order on barrier properties**, **Barrier Polymers and Structures**, W. J. Koros, Ed., cap. 3, p. 60, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1990.