

A INFLUÊNCIA DA UMIDADE RELATIVA NA TAXA DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO DE FILMES HIDROFÍLICOS

Christiane Q. Moreira
Pesquisadora CETEA/ITAL

A taxa de permeabilidade ao oxigênio tem por definição: um fluxo de permeante que passa através de uma área do material, devido à diferença da pressão parcial do permeante entre as superfícies da embalagem.

A umidade relativa de equilíbrio tem influência na determinação da taxa de permeabilidade ao oxigênio em materiais hidrofílicos como, por exemplo, a poliamida (PA) e copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH), que apresentam grupos polares e capacidade para formação de pontes de hidrogênio, absorvem água do ar úmido e de produtos úmidos que estejam em contato com eles. A Tabela 1 mostra esta influência em alguns materiais.

TABELA 1. Efeito da umidade relativa de equilíbrio na taxa de permeabilidade ao oxigênio a 23°C e 1atm.

Material 20µm	Taxa de permeabilidade ao oxigênio mL (CNTP)/(m ² .dia) a 23°C e 1atm		
	60% UR	80%UR	90%UR
OPA MXD 6	2,8	3,5	5,5
PA MXD 6	4,3	7,5	20
EVOH (32%)	0,5	4,5	50
EVOH (44%)	2,0	8,5	43
OPA 6	40	52	90
OPA 6 (revestido PVDC)	10	10	10
BOPP (revestido PVDC)	14	14	14
OPET	80	80	80

OPA MXD6: filme biorentado de poliamida MXD6.

A presença de umidade no polímero hidrofílico pode mudar sua permeabilidade a gases e vapores. Na maioria dos casos, a permeabilidade aumenta com o aumento da umidade no polímero hidrofílico, porque a água absorvida pelo polímero age como um plastificante, diminuindo a energia de ativação para a difusão, “afrouxando” a estrutura, permitindo, assim, um aumento do coeficiente de difusão, o que favorece a permeação.

As poliamidas são polímeros que apresentam uma seqüência de carbono-carbonil-nitrogênio (amida)-carbono na cadeia. *Nylon* é o nome genérico da família de poliamidas sintéticas, inicialmente uma marca comercial da Dupont. As poliamidas apresentam boa barreira a gases e aromas, alta resistência mecânica, boa resistência térmica, boa resistência a óleos e gorduras e a produtos químicos. Contudo, a maior deficiência das poliamidas é a perda de propriedades mecânicas e de barreira com a umidificação. O efeito da umidade é menor a baixas temperaturas, como exemplifica a Figura 1.

Filme monocamada de PA cast (25µm)

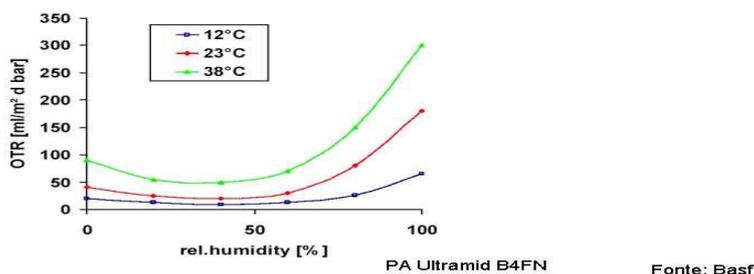
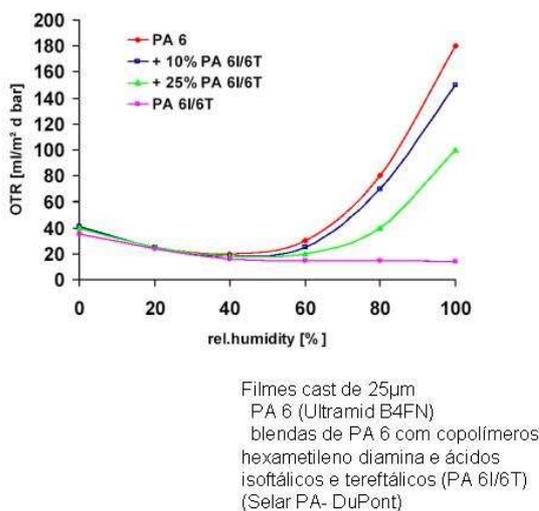


FIGURA 1. Efeito da umidade relativa de equilíbrio sobre a taxa de permeabilidade ao oxigênio de um filme PA cast em relação à temperatura. (favor colocar a legenda na parte inferior das figuras 1, 2 e 3)

As poliamidas mais usadas na fabricação de embalagens são os *nylons* 6, 6.6 e mais recentemente os *nylons*. A poliamida alifática cristalina produzida pela condensação de meta-xilileno diamina e ácido adípico, o *nylon* MXD-6, apresenta propriedades superiores às dos *nylon* 6 e 6.6, assim como maior barreira a gases, maior Tg menor higroscopicidade. O *nylon* MXD-6 pode ser também usado em forma de blendas com *nylon* 6 e 6.6 na fabricação de filmes, pois apresenta solubilidade similar à destas poliamidas. Os *nylons* amorfos podem ser usados em blendas com *nylon* 6 semicristalino, para melhorar sua barreira ao oxigênio, principalmente em condições de alta umidade, acima de 60%UR.

Um filme de PA 6 monocamada tem boa barreira ao oxigênio entre 0 e 70% de umidade relativa, mas já a 100% UR apresenta um aumento de 500% na permeabilidade, ou seja, perde significativamente a barreira ao oxigênio. Existem exceções a esta tendência, como as poliamidas fabricadas pela Dupont, comercializadas como Selar PA, copolímeros de hexametileno diamina e ácidos isoftálico e tereftálico, que apresenta uma queda na permeabilidade, seguida de uma tendência de estabilização à medida que aumenta a umidade relativa de equilíbrio, como mostra a Figura 2.



Fonte BASF

FIGURA 2. Efeito da umidade relativa de equilíbrio sobre a taxa de permeabilidade ao oxigênio de filmes de PA 6 e blendas de PA 6 com selar PA.

Há a hipótese que, neste caso, a água absorvida não seja utilizada para plastificar o polímero, mas ocupa os sítios de sorção, reduzindo a permeação pela competição pelos sítios de solubilização.

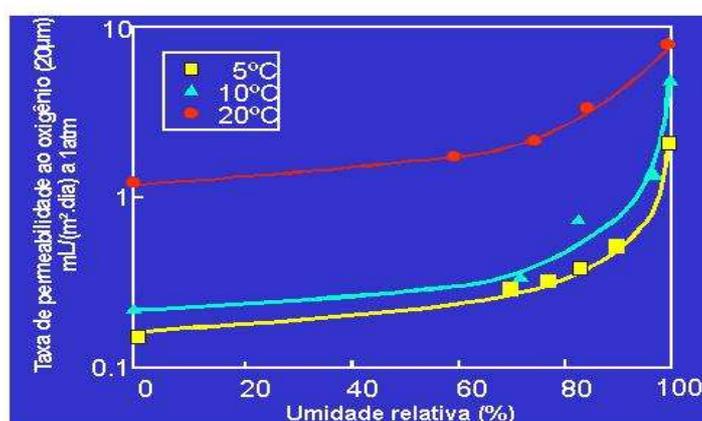
Os copolímeros de etileno e álcool vinílico (EVOH) também apresentam excelente barreira a gases, aromas e solventes, especialmente quando secos e têm aplicação em embalagens com boa proteção contra oxigênio, como as embalagens a vácuo e as inertizadas. Nas embalagens com atmosfera modificada, o EVOH é utilizado para manter o gás carbônico e outros gases desejados ao redor do produto e ao mesmo tempo evitar a entrada de oxigênio. O polímero é altamente cristalino, apesar dos grupos etileno e álcool vinílico serem distribuídos aleatoriamente na cadeia. Os grupos OH tornam o EVOH são responsáveis pela higroscopicidade do material. As propriedades do EVOH estão associadas à concentração relativa dos seus comonômeros e assim a sensibilidade à umidade e as propriedades de barreira a gases são dependentes do teor de álcool vinílico. O polímero terá propriedades mais semelhantes às do polietileno quanto menor o teor de álcool vinílico e mais semelhantes às do PVOH quanto maior o teor do álcool vinílico. As formulações mais usadas comercialmente apresentam 27 a 48% de etileno. Quanto menor o teor de etileno, maior a barreira a gases – como mostra a Tabela 2, no entanto, maior a influência da umidade relativa de equilíbrio.

TABELA 2. Influência da proporção de etileno sobre a taxa de permeabilidade ao oxigênio de um filme de 20 µm EVOH a diferentes umidades relativas de equilíbrio.

Proporção de Etileno (%)	TPO2 ml (CNTP)/(m2.dia) a 1atm			
	65%UR	75%UR	85%UR	95%UR
29	0,2	0,6	2,5	16,0
32	0,3	0,5	1,5	5,0

Devido à sua alta sensibilidade à umidade, com perda de parte das propriedades de barreira, o EVOH é geralmente utilizado em filmes multicamadas, como camada intermediária, entre camadas de poliolefinas ou outros substratos que são boa barreira à umidade.

Para o EVOH o efeito da umidade relativa de equilíbrio é maior em baixas temperaturas, como mostra a Figura 3.



Fonte: CETEA

FIGURA 3. Efeito da umidade relativa de equilíbrio de filme monocamada EVOH 44% - 20µm em relação à temperatura.

Assim, na especificação de embalagens cuja barreira ao oxigênio ou a vapores orgânicos é necessário para a proteção do produto conhecer as condições de umidade relativa do ambiente de distribuição e a própria umidade do produto quando esta barreira é dada por materiais hidrofílicos como as PA e os EVOH e inclusive, considerar as diferenças entre as condições de caracterização do filme em laboratório e as condições reais de uso.

Referências Bibliográficas

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L – Permeação em embalagens poliméricas – Campinas ITAL/CETEA, 2003 – 16p.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L, OILVEIRA, L.M., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES, R.M.V., GARCIA, E.E.C. - Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedade, CETEA/ITAL, Campinas, 2002, 267p.