

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

THAÍS LAUDARES SILVA

**SIMULAÇÃO DINÂMICA DO COMPORTAMENTO DA TRANSFERÊNCIA DE
OXIGÊNIO EM FILME ATIVO MULTICAMADA DE POLIETILENO TEREFALATO
(PET) PARA EMBALAGEM ALIMENTÍCIA**

Belo Horizonte - MG
2023

THAÍS LAUDARES SILVA

**SIMULAÇÃO DINÂMICA DO COMPORTAMENTO DA TRANSFERÊNCIA DE
OXIGÊNIO EM FILME ATIVO MULTICAMADA DE POLIETILENO TEREFALATO
(PET) PARA EMBALAGEM ALIMENTÍCIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Engenharia de Sistemas em Processos.

Orientadora: D.Sc. Andréa Oliveira Souza da Costa

Coorientador: D.Sc. Esly Ferreira da Costa Júnior

Belo Horizonte - MG
2023

S586s

Silva, Thaís Laudares.

Simulação dinâmica do comportamento da transferência de oxigênio em filme ativo multicamada de polietileno tereftalato (PET) para embalagem alimentícia [recurso eletrônico] / Thaís Laudares Silva. - 2023.

1 recurso online (67 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa.

Coorientador: Esly Ferreira da Costa Júnior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 66-67.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Polietileno - Teses. 3. Cinética de reações químicas - Teses. 4. Polímeros - Teses. 5. Embalagens - Indústria - Teses. 6. Oxigênio - Teses. 7. Alimentos - Conservação - Teses. 8. Alimentos - Embalagens - Teses. I. Costa, Andréa Oliveira Souza da. II. Costa Júnior, Esly Ferreira da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia IV. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Ângela Cristina Silva - CRB-6/2361
Biblioteca Prof. Mário Werneck - Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"SIMULAÇÃO DINÂMICA DO COMPORTAMENTO DA TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO EM FILME ATIVO MULTICAMADA DE POLIETILENO TEREFALATO (PET) PARA EMBALAGEM ALIMENTÍCIA"

Thais Laudares Silva

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

308ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22 DE SETEMBRO DE 2023 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Oliveira Souza da Costa, Coordenador(a)**, em 22/09/2023, às 13:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Joel Camilo Souza Carneiro, Usuário Externo**, em 22/09/2023, às 16:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Esly Ferreira da Costa Junior, Professor do Magistério Superior**, em 26/09/2023, às 08:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Cristina Cren, Coordenador(a) de curso**, em 26/09/2023, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2620514** e o código CRC **7F482D97**.

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho obtive ajuda de muitas pessoas e sem as quais não teria sido fácil consegui-lo. A algumas delas, gostaria de agradecer especialmente:

A professora D.Sc. Andréa Oliveira Souza da Costa, que aceitou orientar a minha dissertação de mestrado. Seus conselhos e atenção foram determinantes para o resultado desse trabalho final alcançado.

Ao professor D.Sc. Esly Ferreira da Costa Júnior, como coorientador, pela sua colaboração no desenvolvimento da tese e permanente valorização da mesma.

Aos meus pais e irmã que sempre me apoiaram e incentivaram ao longo de toda a minha trajetória.

Ao meu noivo, pelo suporte e constante motivação que sempre me transmitiu.

Por fim, o meu profundo agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação, me estimulando intelectual e emocionalmente.

RESUMO

A demanda por alimentos de maior qualidade e a necessidade de proteção e preservação dos alimentos sensíveis ao oxigênio, levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias de embalagem, como as embalagens ativas. A embalagem pode ser chamada ativa quando desempenha alguma função desejada na preservação de alimentos, além de fornecer uma barreira inerte às condições externas. Os plásticos são usados na embalagem alimentícia por oferecerem uma ampla gama de propriedades. O presente trabalho usa como ponto de partida o estudo de Di Maio et al., (2017), que desenvolveram um modelo de transferência de massa de difusão transitória unidimensional (1D) para prever e otimizar o desempenho da barreira ao oxigênio e as configurações físicas dos filmes ativos de multicamadas co-extrudados de PET (Polietileno Tereftalato). A configuração do filme foi uma estrutura de três camadas tipo “ABA” onde “A” é a camada inerte de PET puro e “B” a camada interna ativa de PET com 10% de sequestrante de oxigênio (Amosorb DFC 4020E 880-4020-2). O sistema de equações diferenciais parciais que compõem o modelo do sistema estudado, não apresenta solução analítica devido à não linearidade na equação cinética, então foi empregado uma estratégia de solução baseada no Método das Linhas em que as equações diferenciais parciais (EDPs) são convertidas em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) a ser integrado no tempo. Os parâmetros operacionais utilizados no modelo, bem como, suas correlações com as variáveis do sistema, foram obtidos das literaturas estudadas e de estimativas, objetivando determinar os que melhor se adequam ao problema proposto. Resultados preliminares foram comparados com dados experimentais da literatura e sua avaliação mostra similaridades, com o somatório de erro ao quadrado $1,7424 \times 10^{-4}$. Com os parâmetros otimizados, o algoritmo numérico em desenvolvimento foi implementado para o filme monocamada ativo. E com base nos modelos existentes na literatura para a simulação de embalagens ativas, o presente trabalho emprega duas estratégias para modelar a cinética de absorção de oxigênio com o objetivo de validar o modelo matemático para o filme somente com camada ativa. Em ambas as estratégias, os parâmetros do modelo cinético são estimados pela minimização dos quadrados dos desvios dos dados experimentais, considerando a variação temporal e espacial da concentração de oxigênio e

sequestrante na camada ativa. O método de linha é empregado para resolver o modelo e a direção espacial é discretizada por diferenças finitas. O objetivo de validar o modelo matemático para o filme somente com camada ativa foi alcançado. A taxa de reação é bem descrita pela segunda estratégia proposta no trabalho que apresentou uma diferença mínima de 15,69 entre os valores experimentais e preditos pelos autores de Di Maio et al (2018). Essa estratégia é confirmada como o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais com uma redução significativa de 76%. quando comparada ao valor obtido pela primeira estratégia adotada que obteve desvio de 65,2.

Palavras-chave: sequestrante de oxigênio; embalagem ativa; modelagem; cinética de reação; polímero.

ABSTRACT

The demand for higher quality foods and the need to protect and preserve oxygen-sensitive foods have led to the development of new packaging technologies, such as active packaging. Packaging can be called active when it performs some desired function in food preservation, in addition to providing an inert barrier to external conditions. Plastics are used in food packaging because they offer a wide range of properties. The present work uses as a starting point the study by Di Maio et al., (2017), who developed a one-dimensional (1D) transient diffusion mass transfer model to predict and optimize oxygen barrier performance and physical configurations of PET (Polyethylene Terephthalate) co-extruded multilayer active films. The film configuration was a three-layer "ABA" type structure where "A" is the inert layer of pure PET and "B" the active inner layer of PET with 10% oxygen scavenger (Amosorb DFC 4020E 880-4020- two). The system of partial differential equations that make up the model of the studied system does not present an analytical solution due to the non-linearity in the kinetic equation, so a solution strategy was used based on the Line Method in which the partial differential equations (PDEs) are converted into a system of ordinary differential equations (ODEs) to be integrated over time. The operational parameters used in the model, as well as their correlations with the system variables, were obtained from the studied literature and estimates, aiming to determine those that best suit the proposed problem. Preliminary results were compared with experimental data from the literature and their evaluation shows similarities, with the sum of squared error $1,7424 \times 10^{-4}$. With the optimized parameters, the numerical algorithm under development was implemented for the active monolayer film. And based on the existing models in the literature for the simulation of active packaging, the present work employs two strategies to model the oxygen absorption kinetics with the objective of validating the mathematical model for the film with only an active layer. In both strategies, the parameters of the kinetic model are estimated by minimizing the squares of the deviations of the experimental data, considering the temporal and spatial variation of the oxygen and scavenger concentration in the active layer. The line method is employed to solve the model and the spatial direction is discretized by finite differences. O objetivo de validar o modelo matemático para o filme somente

com camada ativa foi alcançado. A taxa de reação é bem descrita pela segunda estratégia proposta no trabalho que apresentou uma diferença mínima de 15,69 entre os valores experimentais e preditos pelos autores de Di Maio et al (2018). Essa estratégia é confirmada como o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais com uma redução significativa de 76% quando comparada ao valor obtido pela primeira estratégia adotada que obteve desvio de 65,2.

Keywords: oxygen scavenger; active packaging; modeling; reaction kinetics; polymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Tipo de plástico produzido em todo o mundo; e (b) uso de plástico na indústria de embalagens no mundo em 2015. PP - Polipropileno, PET - Polietileno Tereftalato, PS - Poliestireno, PUR - Poliuretano, PVC - Policloreto de Vinila, PEAD - Polietileno de Alta Densidade, PEBD/PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear. Outros incluem termofixos, elastômeros, revestimentos etc. que não estão listados

aqui.....20

Figura 2 - Esquema de reação para a formação de polietileno tereftalato (PET).....21

Figura 3 - Esquema do processo de co-extrusão multicamada.....23

Figura 4 - Esboço do Filme ativo de multicamadas delimitado por um recipiente cheio de ar.....28

Figura 5 - Configuração do filme e simetria do perfil de concentração de oxigênio utilizado no modelo. As nomenclaturas L_1 , L_2 e L_3 são as espessuras das três camadas consideradas, sendo $L_1 = L_3$30

Figura 6 - Variação da concentração de oxigênio no filme monocamada ativo A e nos filmes multicamadas (A_{LL} , A_{sL} , A_{LL} e A_{sL}).....36

Figura 7 - (a) Malha de pontos representando as duas camadas inerte e ativa do filme, onde n_m é o número de pontos de discretização da camada inerte e n_r o número de pontos de discretização na camada ativa. (b) pontos fictícios (em vermelho) considerados na interface camada inerte/camada ativa.....39

Figura 8 - Configuração do filme monocamada ativo e simetria do perfil de concentração de oxigênio utilizado no modelo. A nomenclatura L_r , é a espessura da camada ativa considerada.....45

Figura 9 - (a) Malha de pontos representando o filme monocamada ativo, onde n_r é o número de pontos de discretização na camada ativa. (b) representação do ponto fictício (em vermelho) considerado na no último ponto da malha onde é a simetria.....47

Figura 10 - Comparação entre a evolução temporal simulada e experimental da concentração de oxigênio em um frasco equipado com configuração ML1, ML2 e ML3.....51

| | |
|---|----|
| Figura 11 - Evolução do perfil de concentração de oxigênio pelo tempo na matriz do filme multicamadas ML1 de configuração PET/ativo/PET..... | 52 |
| Figura 12 - Simulação do perfil de concentração de oxigênio em 700h do filme multicamadas ALL..... | 57 |
| Figura 13 - Simulação do perfil de concentração de oxigênio a 160h do filme de monocamada ativa A com a cinética de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pela concentração do sequestrante em cada ponto da camada ativa..... | 59 |
| Figura 14 - variação da concentração de oxigênio dentro do filme ativo com base na primeira proposta prevista pela literatura. Onde X1, X2, X3, X4 e X5 são pontos específicos dentro da camada ativa..... | 60 |
| Figura 15 - Simulação do perfil de concentração de oxigênio em 160h do filme de monocamada ativa A com a cinética de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pelo quadrado da concentração de sequestrante..... | 61 |
| Figura 16 - Variação da concentração de oxigênio dentro do filme ativo com base na segunda estratégia proposta. Em que X1, X2, X3, X4 e X5 são pontos específicos dentro da camada ativa..... | 62 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - visão geral das principais tecnologias de embalagens ativas e seus potenciais benefícios em aplicações de alimentos..... | 26 |
| Tabela 2 - Relação de Massa Relativa e Espessura das Camadas PET. SL-PET é o filme de uma única camada de PET isento de sequestrante..... | 29 |
| Tabela 3 - Parâmetros e constantes usados no modelo..... | 32 |
| Tabela 4 - Filmes poliméricos ativos com diferentes espessuras nomeados ALIS, ASIS, ALIL e ASIL onde S é espessura menor e L espessura maior..... | 35 |
| Tabela 5 - Parâmetros e constantes necessários para a simulação..... | 49 |
| Tabela 6 - Volume de oxigênio e sequestrante consumidos nos filmes ML1 e ML3 admitindo-se apenas camada ativa..... | 54 |
| Tabela 7 - Volume de oxigênio absorvido na camada inerte considerando absorção máxima nos filmes ML1 e ML3..... | 54 |
| Tabela 8 - Número de moles e fator estequiométrico de oxigênio e sequestrante consumidos nos três filmes diferentes..... | 55 |
| Tabela 9 - Parâmetros estimados para o cálculo..... | 56 |
| Tabela 10 - Parâmetros e constantes necessários para a simulação..... | 56 |
| Tabela 11 - Parâmetros estimados para calcular a primeira proposta de cinética de reação proposta..... | 58 |
| Tabela 12 - Parâmetros estimados para calcular a segunda cinética de reação proposta..... | 61 |

LISTA DE SIMBOLOS

| | | |
|-----------------|---|------------------------------------|
| A | Area do filme | [cm ²] |
| C | Concentração de oxigênio difundida nas camadas | [mol/L] |
| C_{ar0} | Concentração de oxigênio inicial no t=0 | [mol/L] |
| ε_0 | Concentração inicial do sequestrante no t=0 | [mol/L] |
| D | Coefficiente de Difusão | [cm ² /s] |
| D_m | Coefficiente de Difusão de oxigênio na Camada inerte | [cm ² /s] |
| D_r | Coefficiente de Difusão de Oxigênio na Camada ativa | [cm ² /s] |
| ε | Número de moles de sequestrante ativo | [mol] |
| J | Fluxo molar de oxigênio | [mol/L] |
| k_b | Constante da taxa de reação | [cm ³ /(mol.s)] |
| L_m | Espessura da camada inerte | [μm] |
| L_r | Espessura da camada ativa | [μm] |
| L_1, L_3 | Espessura da camada inerte | [μm] |
| L_2 | Espessura da camada ativa | [μm] |
| h_m | Distância entre dois pontos de discretização na camada inerte | [cm] |
| h_r | Distância entre dois pontos de discretização na camada ativa | [cm] |
| N_{ar} | Número de moles de oxigênio consumido | [mol] |
| N_ε | Número de moles de sequestrante consumido | [mol] |
| N | Fator estequiométrico | [mol de O ₂ /mol de SC] |
| n_m | Número de pontos discretizados na camada inerte | [-] |
| n_r | Número de pontos discretizados na camada ativa | [-] |
| $Q(t)$ | Quantidade cumulativa de oxigênio por unidade de área | [-] |
| S | Coefficiente de solubilidade | [-] |
| V | Volume do espaço | [ml] |
| ν | Coefficiente estequiométrico para a reação de eliminação | [-] |
| t | Tempo | [s] |
| x | Espaço coordenado unidimensional | [cm] |

NOMECLATURA

| | |
|-----------------|--|
| AP | Embalagem ativa |
| CO ₂ | Gás carbônico |
| EG | Etilenoglicol |
| EDO | Equação Diferencial Ordinária |
| EDP | Equação Diferencial Parcial |
| PEAD | Poliétileno de Alta Densidade |
| PEBDL | Poliétileno de Baixa Densidade Linear |
| O ₂ | Oxigênio |
| OS | Sequestrador/sequestrante de Oxigênio |
| PET | Poliétileno Tereftalato |
| PLA | Polilactídeo |
| PP | Polipropileno |
| PUR | Poliuretano |
| PVC | Policloreto de Vinila |
| PS | Poliestireno |
| OF | Função Objetivo |
| TPA | Ácido Tereftálico/ dimetil tereftalato |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. OBJETIVO | 18 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL | 18 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 18 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO | 19 |
| 3.1. PLÁSTICO POLIETILENO TEREFALATO (PET) | 19 |
| 3.1.1. Obtenção do PET e Suas Propriedades | 20 |
| 3.2. PROCESSO DE CO-EXTRUSÃO PARA EMBALAGENS | 22 |
| 3.3. FILME ATIVO PARA EMBALAGENS ALIMETÍCIAS | 24 |
| 3.4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA MODELADO | 28 |
| 3.5. MODELO DO PROCESSO | 29 |
| 3.5.1. Condições de contorno | 29 |
| 3.5.2. Equações governamentais | 32 |
| 3.6. VISÃO GERAL DO SISTEMA | 34 |
| 3.7. DADOS EXPERIMENTAIS DE SEQUESTRO DE OXIGÊNIO | 35 |
| 4. METODOLOGIA | 37 |
| 4.1. PROCEDIMENTO PARA VALIDAÇÃO DOS DADOS DA LITERATURA | 37 |
| 4.2. ESTRATÉGIA NUMÉRICA DE SOLUÇÃO DO MODELO PROPOSTO | 38 |
| 4.3. PROCEDIMENTO DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS | 43 |
| 4.4. SIMULAÇÃO PARA FILME DE APENAS CAMADA ATIVA..... | 44 |
| 4.4.1. Condições Experimentais e de Contorno | 45 |
| 4.4.2. Estratégia Numérica Para Filme Monocamada Ativo | 47 |
| 4.4.3. Condições Operacionais | 49 |
| 5. RESULTADOS PARCIAIS | 50 |
| 5.1. ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS PREVIAMENTE APRESENTADOS NA LITERATURA..... | 50 |
| 5.1.1. Análise de consistência para validação do sistema | 53 |
| 5.2. ESTIMATIVAS PARA CAMADA ATIVA | 57 |
| 6. CONCLUSÕES | 63 |

1. INTRODUÇÃO

A procura por embalagens alimentícias funcionais e inovadoras vem crescendo devido a necessidade de proteção e preservação dos alimentos sensíveis ao oxigênio. Os plásticos são usados na embalagem de alimentos porque oferecem uma ampla gama de propriedades: são fluidos e moldáveis sob certas condições; geralmente são quimicamente inertes, embora não necessariamente impermeáveis; são rentáveis para atender às necessidades do mercado; são leves e, oferecem opções em relação à transparência, cor, vedação a quente, resistência ao calor e barreira ao oxigênio (Coles, R. ; Mcdowell, D. e Kirwan, 2003).

Devido as propriedades dos plásticos, se tornaram escolha prioritária para muitas aplicações industriais. Os plásticos são polímeros orgânicos sintéticos de alta massa molecular, derivados de hidrocarbonetos obtidos a partir de petróleo bruto e gás natural. Do total de plásticos produzidos globalmente, 33% são utilizados em embalagens (RHODES, 2018). Dentre as diversas formas de plásticos, destacam-se os plásticos à base de polietileno tereftalato (PET), pois são amplamente utilizados nas indústrias de embalagens devido à sua durabilidade e termo estabilidade.

Quando o ácido tereftálico reage com o etilenoglicol e polimeriza, o resultado é o polietileno tereftalato (PET). As embalagens à base de PET oferecem boa barreira contra o O₂ - da qual pode ser melhorada com adição de certos aditivos, como sequestradores de oxigênio - além do seu baixo custo e suas propriedades mecânicas (alta resistência ao desgaste, alta resistência à tração e transparência) (Coles, R. ; Mcdowell, D. e Kirwan, 2003).

A demanda por polímeros vem crescendo anualmente em diversos setores da economia. Os mais conhecidos, Polilactídeo (PLA) e polietileno tereftalato (PET), são plásticos amplamente aplicados com usos semelhantes. Em 2015, a demanda por PET no mercado europeu foi superior a 3 milhões de toneladas, enquanto o uso de plásticos biodegradáveis na Europa foi de 100.000 toneladas (JANCZAK *et al.*, 2018).

O emprego das embalagens de alimentos continua a evoluir em resposta às mudanças nas necessidades do mercado, como: (i) a demanda do consumidor por alimentos mais seguros e de maior qualidade, idealmente com longa vida útil; (ii) a demanda por embalagens convenientes e transparentes (iii) e a preferência por

materiais de embalagem mais sustentáveis, que levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias de embalagem, como a embalagem ativa.

A embalagem também tem um papel importante para produtos frescos perecíveis, que nem sempre consegue preservar o alimento, o que promoveu um aumento no uso de aditivos sintéticos pela indústria alimentícia. Como alternativa de preservação dos alimentos sem adição de conservantes, os materiais de embalagem ativa ganharam atenção no mercado alimentício. Isso resultou em melhorias nos materiais de embalagem com objetivo de minimizar a deterioração dos alimentos (BASTANTE *et al.*, 2022).

Em Coles, R.; Mcdowell, D. e Kirwan (2003) a embalagem pode ser denominada ativa quando desempenha algum papel desejado na preservação de alimentos além de fornecer uma barreira inerte às condições externas. Yildirim *et al.* (2018) citam que os filmes ativos com a presença de sequestrante de oxigênio é uma das principais tecnologias da embalagem ativa, que funcionam como barreira de alto desempenho, pois reduzem fortemente o fluxo de gases pela embalagem.

A embalagem ativa estudada no presente trabalho, é uma tecnologia que consiste na adição de um sequestrante de oxigênio em um filme monocamada durante o processo de co-extrusão com a finalidade de impedir a oxidação rápida do alimento acondicionado (Di Maio *et al.*, 2017).

A co-extrusão é um processo industrial utilizado para obtenção de filmes multicamadas que podem ser utilizados em várias aplicações, sendo uma delas a embalagem alimentícia. Cada camada é escolhida por suas propriedades específicas e combinadas em uma única estrutura por meio da co-extrusão (BONDON, A.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A., 2015).

O desenvolvimento de filmes multicamadas trouxe um melhor desempenho de barreira para atingir o requisito de embalagem desejado de acordo com o comportamento do produto alimentício submetido à conservação. E a incorporação de certos aditivos em filmes multicamadas combinados por processos de co-extrusão, objetiva aumentar o desempenho da barreira (BEDANE *et al.*, 2015).

O estudo Di Maio *et al.* (2017) se baseia na produção e caracterização de filmes multicamadas ativos de PET “ABA” para análise da transferência externa de oxigênio para dentro das embalagens alimentícias. Para isso, inseriu-se a camada ativa (B) contendo 10% de sequestrante de oxigênio (Amosorb DFC 4020E 880-

4020-2), entre duas camadas inertes de PET puro (A), por processo de co-extrusão. Essas considerações inspiraram o objetivo desse trabalho que se concentra na modelagem e simulação do comportamento desta barreira, como será explicitado a seguir. Os parâmetros operacionais a serem utilizados no modelo, bem como, suas correlações com as variáveis do sistema, serão obtidos das literaturas estudadas e de estimativas realizadas neste estudo.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Como sugestão de aprimoramento do estudo conduzido por Di Maio et al., (2017), este trabalho tem como objetivo geral validar o modelo matemático que simula o desempenho de absorção de oxigênio em filmes ativos multicamadas a base de PET, a fim de otimizar os parâmetros fornecidos na literatura para validação do modelo matemático e, por fim, empregá-lo a um filme monocamada ativo. Nesse contexto, os parâmetros especialmente avaliados serão os coeficientes de difusão das camadas inerte e ativa, D_m e D_r , respectivamente, e a taxa de reação k_b .

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a metodologia apresentada na literatura para a obtenção dos parâmetros do modelo matemático que descreve o funcionamento de filmes ativos de multicamadas à base de PET. Esta avaliação visa a proposta de uma análise cuidadosa dos resultados previamente obtidos por outros autores.
- Investigar a possibilidade de obtenção de um melhor ajuste dos parâmetros do modelo matemático previamente proposto na literatura.
- Avaliar a estratégia de validação empregada na literatura para o desempenho dos modelos matemáticos propostos e, se possível, propor novas abordagens para a modelagem do processo.
- Busca de dados experimentais para realizar a validação do modelo matemático, e assim, estimar os parâmetros para que o modelo se adeque melhor a representação do processo.
- Propor estratégias para modelagem da cinética de absorção de oxigênio estimando para apenas camada ativa, a fim de aprimorar os resultados da literatura.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. PLÁSTICO POLIETILENO TEREFALATO (PET)

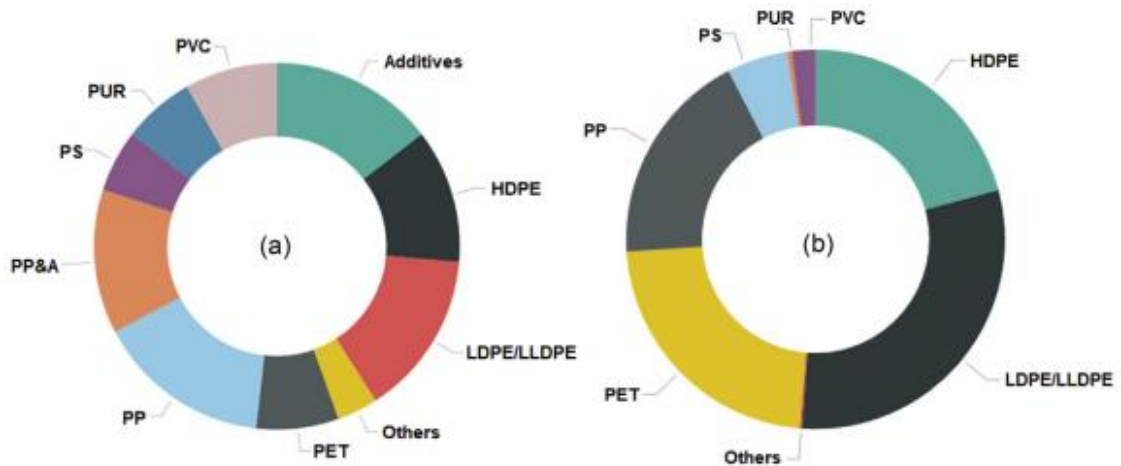
As propriedades do plástico são determinadas pela natureza química e física dos polímeros utilizados na sua fabricação. Os polímeros têm propriedades determinadas pela estrutura molecular, mais especificadamente, o grau de cristalinidade e composição química (Coles, R. ; Mcdowell, D. And Kirwan, 2003). O polímero pode ter características muito distintas, de acordo com o tipo de monômero que o forma e podem ser divididos em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras.

Os plásticos são polímeros orgânicos sintéticos de alta massa molecular, derivados de hidrocarbonetos obtidos a partir de petróleo bruto e gás natural (RHODES, 2018). Os plásticos têm resistência a solventes orgânicos, oxidação e radiação ionizante, tornando-se uma escolha prioritária para muitas aplicações industriais.

Os plásticos são usados em embalagens de alimentos por inúmeras razões, tendo como principais, proteger os alimentos da contaminação e deterioração, podem ser integrados à tecnologia de processamento de alimentos, não interagem com os alimentos, são relativamente leves, não são propensos a quebras e estão disponíveis em uma ampla gama de estruturas, formas e designs de embalagens que apresentam os produtos alimentícios de forma econômica, conveniente e atraente (Coles, R. ; Mcdowell, D. e Kirwan, 2003).

Os plásticos mais amplamente produzidos no mundo constituem cerca de 70% da produção total como mostrado na Fig. (1a). Tais como poli (etileno) de baixa densidade (LDPE), poli linear de baixa densidade (etileno) (LLDPE), poli de alta densidade (etileno) (HDPE), polipropileno (PP), poli tereftalato de etileno (PET), poli estireno (PS) e poli cloreto de vinila (PVC). No geral, 33% de todos os plásticos produzidos são empregados em aplicações de embalagens (Fig. 1b), principalmente devido à atraente estrutura de custos e excelentes atributos de embalagem dos plásticos em relação a outros materiais, como metais ou vidros (MUTHURAJ; MEKONNEN, 2018).

Figura 1 – (a) Tipo de plástico produzido em todo o mundo; e (b) uso de plástico na indústria de embalagens no mundo em 2015. PP - Polipropileno, PET - Polietileno Tereftalato, PS - Poliestireno, PUR - Poliuretano, PVC - Policloreto de Vinila, HDPE - Polietileno de Alta Densidade, LDPE/LLDPE - Polietileno de Baixa Densidade. Outros incluem termofixos, elastômeros, revestimentos etc. que não estão listados aqui.



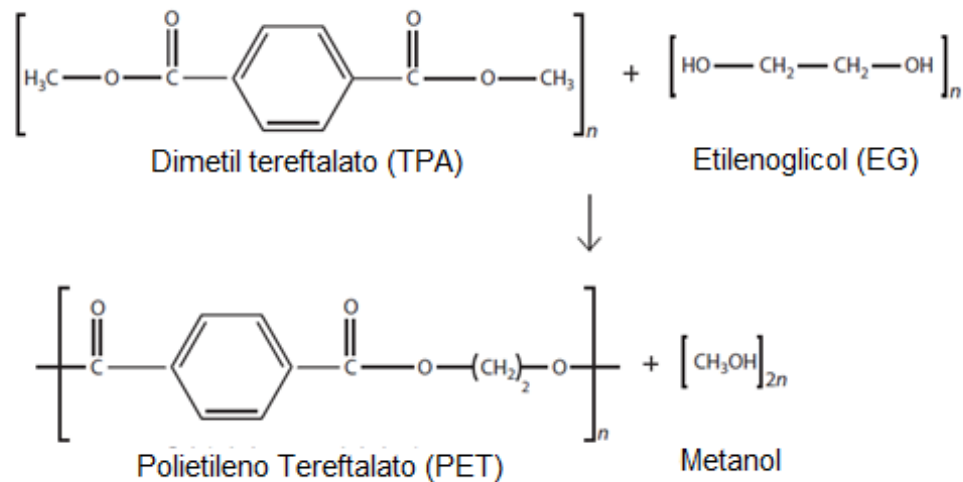
Fonte: MUTHURAJ; MEKONNEN, (2018).

Dentre as diversas formas de plásticos, destacam-se os plásticos à base de polietileno tereftalato (PET), pois são amplamente utilizados nas indústrias de embalagens devido à sua durabilidade e termo estabilidade (RHODES, 2018). Ele é classificado como um polímero termoplástico e apresenta elevada resistência mecânica e química, alta barreira a gases, além de excelente transparência e brilho. Essas propriedades, aliadas à versatilidade de formatos e cores e a sua reciclabilidade, permitem uma variedade de aplicações, como para a obtenção de tecidos, embalagens e compósitos.

3.1.1. Obtenção do PET e Suas Propriedades

O PET são polímeros formados a partir de monômeros de éster, resultantes da reação de um ácido carboxílico com álcool, com resistência ao calor muito maior que outros plásticos. Coles, R. McDowell, D. and Kirwan (2003) explicam que o Polietileno Tereftalato (PET) pode ser resultado da reação de polimerização do ácido tereftálico (TPA) com o etilenoglicol (EG). Alternativamente, como evidenciado na Figura 2, uma reação de transesterificação onde o éster dimetílico de TPA (dimetil tereftalato) reage com EG é preferida, pois esta é uma reação mais controlável. A água é um subproduto da primeira reação e o metanol da segunda, ele pode ser recuperado para uso posterior (ROBERTSON, 2013).

Figura 2 – Esquema de reação para a formação de polietileno tereftalato (PET).



Fonte: Adaptação de Robertson, (2013).

O Polietileno Tereftalato (PET) é uma resina semicristalina, isso quer dizer que ele é formado por regiões desorganizadas (amorfas), responsáveis por conferir transparência e flexibilidade adequada para garantir uma boa resistência ao impacto; e por regiões organizadas (cristalinas), que garantem uma barreira para gases e voláteis. Tem excelentes propriedades de resistência mecânica e química, transparência e leveza. Devido à sua durabilidade e termo estabilidade, o PET é amplamente utilizado nas indústrias de embalagens por possibilitar que o material seja moldado em diferentes geometrias possibilitando com que seja reciclável (MAURYA; BHATTACHARYA; KHARE, 2020) .

O PET é relevante para embalagens de alimentos, como bebidas e óleos, graças às boas propriedades ópticas e mecânicas, às vantagens de reciclagem pois pode ser facilmente separado de outros materiais; e à facilidade de uso com tecnologias de processamento tradicionais (APICELLA *et al.*, 2018b). Além das vantagens como impermeabilidade a gases e preço relativamente baixo, o PET é amplamente utilizado na fabricação de garrafas de bebidas, embalagens de carnes processadas, potes, sacos de dormir e enchimentos de travesseiros e fibras têxteis (JANCZAK *et al.*, 2018).

Em NISTICÒ (2020) o PET foi apontado como o terceiro plástico mais utilizado na indústria de embalagens com uma demanda em crescimento contínuo. Este polímero é utilizado principalmente para produção de garrafas/recipientes para

bebidas, como água (cerca de 26%), refrigerantes gaseificados (cerca de 26%) ou outras bebidas e sucos (cerca de 18%), na forma de folhas e filmes (cerca de 14%), na indústria alimentar (cerca de 9%), bem como em usos não alimentares (por exemplo, cosméticos, cerca de 6%). O PET pode ser utilizado também em outros segmentos finais como fibra têxtil, biomedicina, ciência e separação e automotivo.

O PET é amplamente utilizado na indústria de embalagens devido à baixa permeabilidade a vários gases, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. A propriedade de barreira do PET contra o oxigênio é estimada em cerca de 1,5 (cm³ mm)/(m².dia.atm), enquanto os de HDPE, LDPE e PP são 60, 200 e 70 (cm³ mm)/(m².dia.atm), respectivamente (NISTICÒ, 2020).

Apesar da baixa permeabilidade do PET ao oxigênio em relação a outros polímeros comerciais, esforços ainda são feitos para aumentar seu desempenho de barreira com a adição de sequestradores de oxigênio (GIACINTI BASCHETTI; MINELLI, 2020). Para as embalagens alimentícias, a substituição de embalagens rígidas por filmes flexíveis está se tornando cada vez mais popular graças as várias vantagens, como redução de pesos e volumes, redução de matérias-primas, redução de resíduos e problemas de descarte e, portanto, redução de custos de produção e transporte (APICELLA *et al.*, 2018b).

3.2. PROCESSO DE CO-EXTRUSÃO PARA EMBALAGENS

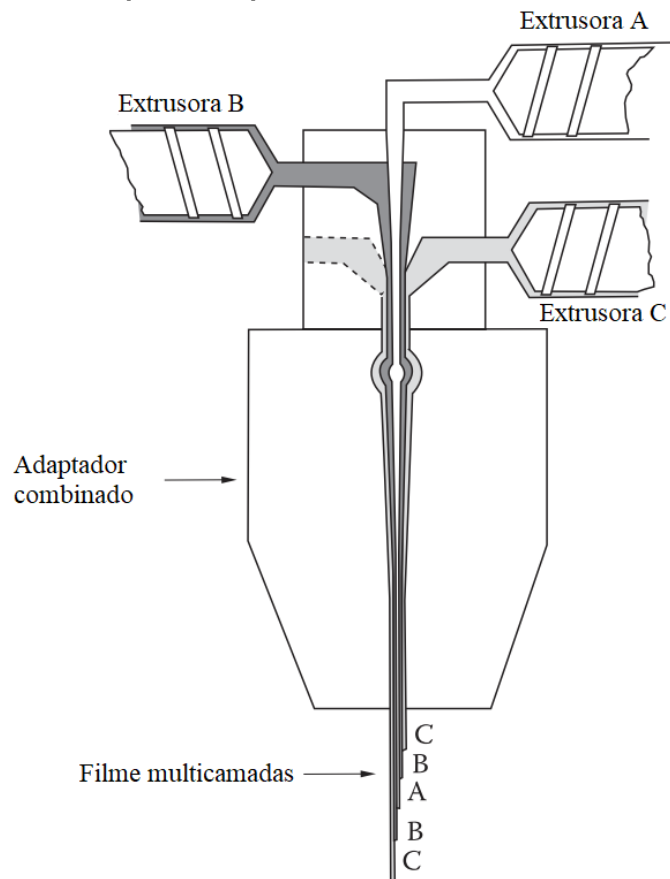
O desenvolvimento de filmes multicamadas introduziu um melhor desempenho de barreira para atingir o requisito de embalagem desejado de acordo com as necessidades exclusivas do produto alimentício durante o armazenamento. Além disso, a inclusão de materiais de remoção de gases em filmes multicamadas em combinação com os vários processos (por exemplo, coextrusão, laminação, revestimento) demonstrou aumentar o desempenho da barreira (DI MAIO *et al.*, 2017).

A co-extrusão é um processo industrial muito utilizado para obtenção de filmes multicamadas que podem ser utilizados em várias aplicações, sendo uma delas como embalagens alimentícias. Cada camada é escolhida com uma propriedade específica e combinadas em uma estrutura multicamada por co-extrusão (BONDON; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2015).

Conforme Zhu et al. (2016), atualmente o processo de co-extrusão multicamada é definido pela presença de dois ou mais fluxos de resina em estado fundido, originários de pelo menos duas extrusoras que são alimentadas em um único cabeçote de extrusão. Este cabeçote é projetado com canais de fluxo distintos que se fundem em um único canal onde ocorrerá sobreposição e a solda na interface de contato dos vários fluxos de fundido (Figura 3). Este fluxo único é formado antes de emergir do cabeçote, resultando em uma estrutura multicamadas.

O processo de co-extrusão pode-se obter filmes feitos de 3 ou mais camadas alternadas, em que todas as camadas têm espessuras nanométricas enquanto a espessura total do material é milimétrica.

Figura 3 – Esquema do processo de co-extrusão multicamada.



Fonte: Adaptação de Robertson, (2013).

Mueller et al., (2000) mostram que a co-extrusão de filme com dois ou mais polímeros em estruturas em camadas, pode resultar em filmes com uma mistura adequada de propriedades de uso final. Uma tecnologia que pode influenciar positivamente no desempenho das embalagens alimentícias. Os laminados de polímeros são usados em materiais de embalagem para fornecer propriedades de

barreira a gases como o oxigênio e solventes, barreira à água, barreira UV, resistência, resistência à perfuração e vedação a quente que um único polímero não pode fornecer.

De acordo com o manual técnico Braskem (2008) indica que a co-extrusão de filmes é largamente utilizada para obtenção de filmes com propriedades diferenciadas em termos de selagem, deslizamento, propriedades ópticas e mecânicas, de barreira à gases, à umidade, à gordura ou barreira para aromas e sabores. E as camadas que compõem o filme co-extrusado são classificadas pela função que desempenham na estrutura.

Os plásticos são escolhidos para aplicações técnicas específicas, levando em consideração as necessidades específicas de embalagem, distribuição e armazenamento e uso do produto. Escolher a embalagem adequada para cada tipo de produto é essencial para que ele seja acondicionado da melhor forma possível (Coles, R. ; Mcdowell, D. And Kirwan, 2003).

3.3. FILME ATIVO PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

A embalagem ativa é uma tecnologia inovadora para manter ou prolongar a vida útil dos produtos alimentícios, garantindo sua qualidade, segurança e integridade. Bastante et al. (2022) relatam que no sistema de embalagem ativa, os tipos de embalagens utilizadas participam ativamente da conservação dos alimentos por diferentes caminhos, como retardar a oxidação lipídica, inibir o crescimento microbiano e a absorção de umidade ou troca de vapor, entre outros.

As principais causas da perda de qualidade dos alimentos se devem a transferência de oxigênio para dentro da embalagem de produtos sensíveis. O oxigênio pode causar mudanças no sabor, cheiro, cor, degradação de vitaminas e nutrientes, além de estimular o crescimento microbiano e a deterioração. Por isso a embalagem ativa é mais uma tecnologia de conservação associada ao processamento.

A crescente necessidade de proteger e conservar os alimentos sensíveis ao oxigênio (por exemplo pães, bolos, biscoitos, massas, queijos, embutidos e peixes, café, salgadinhos, alimentos secos e bebidas), prolongando a sua vida útil, tem

resultado no uso excessivo de embalagens funcionais pelas indústrias alimentícias (BASTANTE *et al.*, 2022).

Coles, R.; Mcdowell, D. e Kirwan, (2003) apontam que cada produto alimentício tem um mecanismo único de deterioração que deve ser entendido antes de propor o uso de embalagens que possuem filme ativo para o seu armazenamento. A vida de prateleira de alimentos embalados depende de vários fatores (acidez (pH), atividade de água, teor de nutrientes, temperatura, umidade relativa (UR), etc.), propriedades físicas e microbiológicas de produtos alimentícios individuais.

Ao considerar cuidadosamente todos esses fatores, é possível avaliar as tecnologias de embalagens ativas existentes e assim, aplicá-las para manter a qualidade e prolongar a vida útil de diferentes produtos alimentícios. A embalagem ativa inclui aditivos capazes de eliminar o oxigênio, adsorção de dióxido de carbono, umidade, etileno e/ou sabores/odores; liberação de etanol, sorbatos, antioxidantes e/ou outros conservantes; e/ou manter o controle de temperatura.

Na Tabela 1 são listados os sistemas de embalagem ativa que podem ser divididos em (i) sistemas de eliminação ativa (absorventes) que remove compostos indesejados do alimento ou de seu ambiente, por exemplo, umidade, dióxido de carbono, oxigênio, etileno ou odor; (ii) e sistemas de liberação ativa (emissores) que adiciona compostos ao alimento embalado ou espaço livre, como compostos antimicrobianos, dióxido de carbono, antioxidantes, aromas, etileno ou etanol (YILDIRIM *et al.*, 2018).

Tabela 1 - visão geral das principais tecnologias de embalagens ativas e seus potenciais benefícios em aplicações de alimentos.

| Tipo de embalagem ativa | Tipo de alimento | Potencial benefício |
|---|---|---|
| Sistemas de eliminação ativos (absorvente) | | |
| Sequestrador de oxigênio | Produtos de carne cozida (fatiada), Queijo ralado, Produtos de panificação, Sucos de frutas e vegetais, Sementes, nozes e óleos; pós instantâneos contendo gordura, salgadinhos fritos; produtos de carne seca. | Prevenção da descoloração, Prevenção do crescimento de fungos, Retenção do teor de vitamina C, Prevenção do escurecimento. |
| Removedor de umidade | Cogumelos, tomates, morangos, milho, grãos, sementes, peixe fresco e carne. | Extensão da vida útil através da manutenção do teor de umidade, Diminuição da condensação de umidade na embalagem, Impacto positivo na aparência, Redução do escurecimento ou descoloração. |
| Absorvedor de Etileno | Frutas e vegetais climatéricos | Redução no amadurecimento e senescência, aumentando assim a qualidade e prolongando a vida útil. |
| Sistemas de liberação ativos (emissor) | | |
| Liberador Antioxidante | Peixes e carnes gordurosos frescos; pós instantâneos contendo gordura; sementes, nozes e óleos; produtos fritos. | Melhoria da estabilidade oxidativa. |
| Emissor de dióxido de carbono | Peixes e carnes frescos. | Extensão da vida útil microbiológica, Redução no volume do espaço livre de embalagens com atmosfera modificada. |
| Sistemas de embalagem antimicrobiana | Carne fresca e processada, peixe fresco e defumado, frutos do mar frescos, laticínios, frutas e legumes frescos e processados, grãos, cereais e produtos de panificação, refeições prontas para consumo. | Inibição ou retardo do crescimento bacteriano, extensão da vida útil. |

Fonte: Adaptação Yildirim et al., (2018).

A aplicação de sequestradores de oxigênio (OS) que é o princípio de embalagem ativa estudado no trabalho, é uma das principais tecnologias de

embalagens ativas com objetivo de remover qualquer oxigênio residual presente na embalagem do alimento ou melhorar as propriedades de barreira atuando como barreira ativa. Uma redução no nível de oxigênio residual de uma embalagem de alimentos pode ser alcançada através da aplicação de OS, em alguns casos até <0,01 vol.% (YILDIRIM *et al.*, 2018).

Em Di Maio *et. al.*, (2014) filmes ativos com adição de sequestrante de oxigênio, funcionam como barreiras ativas de alto desempenho, pois reduzem fortemente o fluxo de gases que permeiam pelo filme polimérico. Ela possibilita o controle efetivo da atmosfera interna da embalagem, retardando o processo de deterioração dos produtos por efeito da oxidação.

Algumas estratégias são possíveis para controlar o fluxo difusivo do oxigênio ao longo do filme plástico como, por exemplo, unir uma barreira ativa a uma passiva em uma estrutura multicamada. Isso faz com que a camada central atue como proteção ativa, pois retém e reage com o oxigênio enquanto a camada externa controla a taxa de absorção do mesmo (APICELLA *et al.*, 2018a).

Uma outra estratégia que tem sido uma forma comum de proteger alimentos sensíveis da oxidação, foi relatada em Scarfato, P. *et. al.*, (2015), que é a adição direta de antioxidantes e antimicrobianos nos alimentos. Porém essa atividade tem sido limitada porque muitos alimentos frescos ou crus, não podem ser protegidos desta forma. A atividade das substâncias ativas quando adicionadas diretamente a esse tipo de alimento pode ser reduzida ou inibida, pois elas podem interagir com os componentes do alimento e/ou durante o seu processamento. Conseqüentemente, a indústria alimentícia tornou-se altamente interessada em embalagens ativas que podem inibir o crescimento microbiano ou qualquer alteração oxidativa.

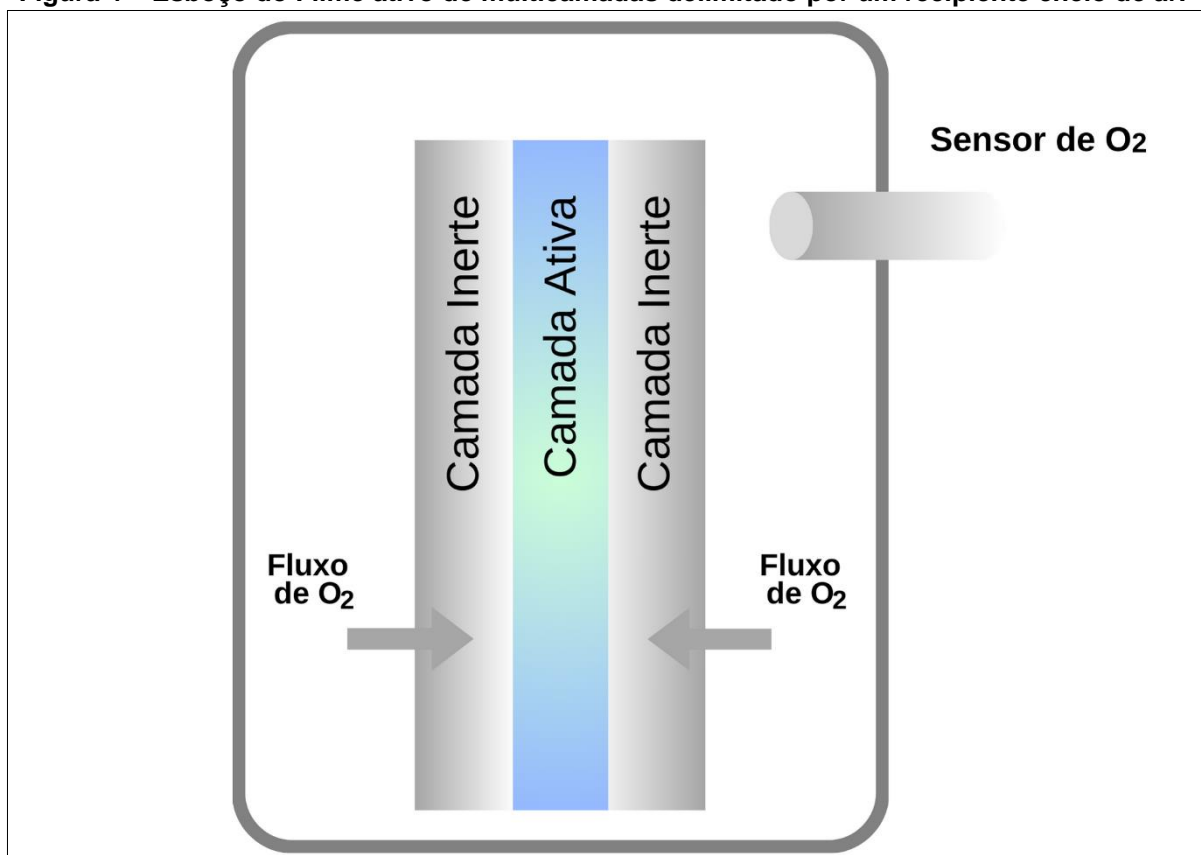
As principais aplicações ativas do PET são relativas a embalagens rígidas, em especial a garrafas. As aplicações de filmes OS ainda são raras devido à dificuldade de realizar filmes ativos funcionais e eficientes, garantindo sua atividade ao longo do tempo (GALDI, M. R.; INCARNATO, L., 2010).

3.4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA MODELADO

Di Maio et al. (2017) analisaram o efeito da composição na estrutura e nas propriedades dos filmes ativos de PET (Polietileno Tereftalato ativo), produzidos em laboratório, em diferentes concentrações de oxigênio e sequestrante, e também em diferentes espessuras de camadas. Com o objetivo de melhorar os resultados experimentais e aumentar o tempo de absorção do oxigênio nos filmes que variaram de 196h a 432h, foi projetada uma estrutura de filme de três camadas tipo “ABA” onde A são as camadas inertes e B a camada interna ativa com sequestrante de oxigênio.

Considerou-se um filme ativo polimérico de multicamadas, composto por três camadas, de espessura L e área A . Admitiu-se regime transiente unidimensional e a atmosfera adotada por Di Maio et al., (2017) é o meio delimitado por um recipiente cheio de ar conforme a Figura 4.

Figura 4 – Esboço do Filme ativo de multicamadas delimitado por um recipiente cheio de ar.



Fonte: Adaptação de Di Maio et al., (2017).

O estudo envolveu a aplicação do modelo de três camadas a um conjunto de filmes PET ativos simétricos (ML1, ML2 e ML3, respectivamente), com configuração ABA (A camada inerte e B camada ativa). As camadas ativas foram carregadas com 10% de sequestrador de oxigênio polimérico Amosorb DFC 4020E 880-4020-2. A proporção de massa relativa dos filmes multicamada e monocamada co-extrudados, com relação à sua espessura (mantendo a espessura total do filme constante igual a 35 μm), estão listados na Tabela 2. O sequestrador reage imediatamente com o oxigênio, absorvendo o gás indesejado e reduzindo sua atividade de eliminação. (DI MAIO *et al.*, 2017).

Tabela 2 - Relação de Massa Relativa e Espessura das Camadas PET.

| Descrição do filme | Proporção de massa relativa Camada externa / Camada central com 10% de OS (%/%) | Espessuras das camadas L1/L2/L3 (μm) |
|--------------------|---|--|
| SL- PET | 100/0 | 17,5 / 0 / 17,5 |
| ML1 | 70/30 | 13,0 / 9,0 / 13,0 |
| ML2 | 60/40 | 10,75 / 13,50 / 10,75 |
| ML3 | 50/50 | 9,0 / 17,0 / 9,0 |

(*)SL-PET é o filme de uma única camada de PET isento de sequestrante
Fonte: Adaptação Di Maio *et al.*, (2017).

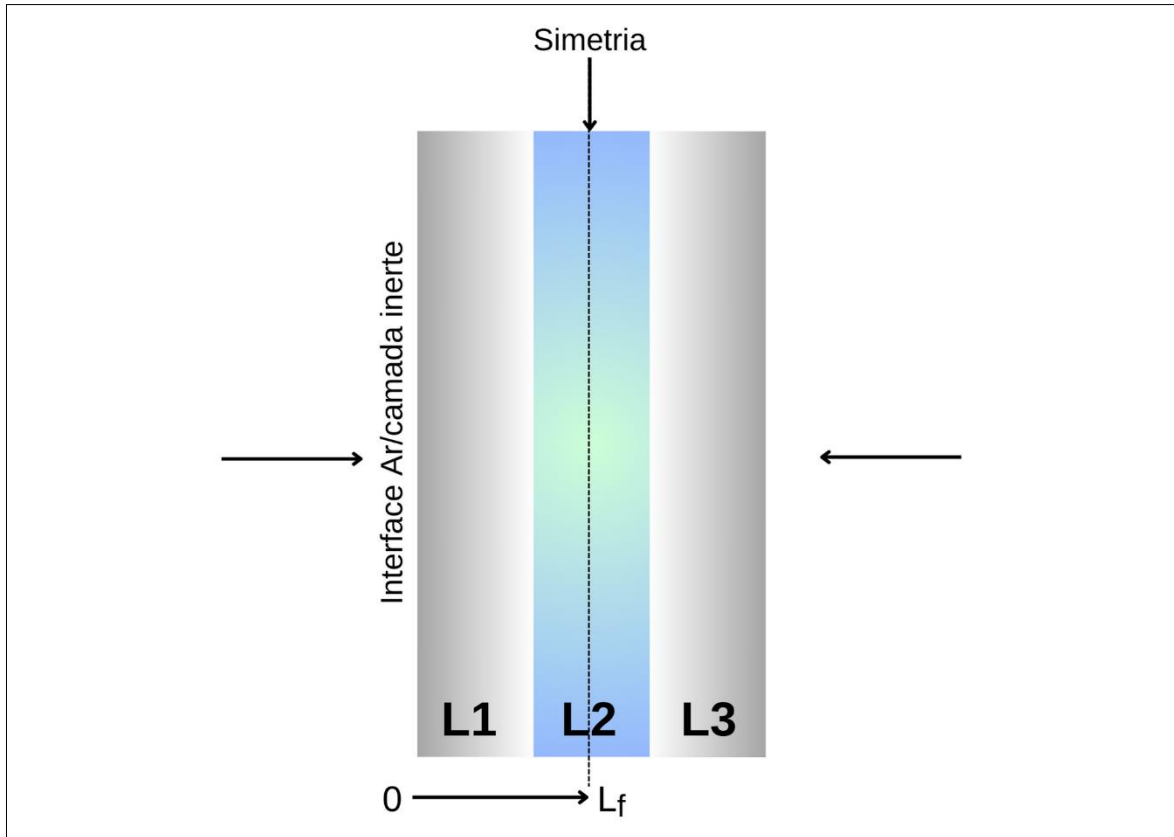
Foi criado um filme de teste SL-PET, que é um filme de PET puro de uma camada única, no intuito de avaliar o desempenho do sequestrante de oxigênio nos filmes.

3.5. MODELO DO PROCESSO

3.5.1. Condições de contorno

A concentração inicial de oxigênio no frasco foi calculada de acordo com a equação do gás ideal a uma temperatura de 23°C e pressão total de 1 atm., da qual a pressão parcial de oxigênio é de 0,21 atm.

Figura 5 – Configuração do filme e simetria do perfil de concentração de oxigênio utilizado no modelo. As nomenclaturas L_1 , L_2 e L_3 são as espessuras das três camadas consideradas, sendo $L_1 = L_3$.



Fonte: adaptação de Di Maio et al., (2017).

A concentração de oxigênio nas camadas é dada por $C(x, t)$, onde x é a posição na direção do fluxo de oxigênio a partir da interface ar/camada inerte e t é o tempo transcorrido do início até o momento estudado. Como condição inicial, foi considerada ausência de oxigênio tanto nas camadas inertes quanto na camada ativa, dada por:

$$C(x, 0) = 0 \quad (1)$$

A concentração de oxigênio no ar é $C_{ar}(t)$. Dada a estrutura do filme multicamadas e a configuração do arranjo, a simetria do perfil de concentração do oxigênio foi estabelecida na sessão intermediária da camada 2 evidenciado na Figura 5, enquanto nas superfícies externas do filme foi considerada a seguinte condição:

$$C(0, t) = S \cdot C_{ar}(t) \quad (2)$$

Onde $C(0, t)$ é a concentração de oxigênio na interface em equilíbrio com o oxigênio do ar e S é o coeficiente de solubilidade do oxigênio no polímero.

A condição de simetria é explícita na equação (3), onde a derivada espacial da concentração de oxigênio no ponto central da camada ativa é nula (já que devido à simetria não há fluxo de massa neste ponto na direção x).

$$\frac{\partial C(L_f, t)}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

Onde, $L_f = L_1 + \frac{L_2}{2}$, L_1 é a largura da camada inerte e L_2 é a largura da camada ativa. A concentração inicial do sequestrante de oxigênio na camada ativa é dada por $\varepsilon(t, 0) = \varepsilon_0$ para $L_1 \leq x \leq L_f$.

Após o instante inicial em que o oxigênio do ar entra em contato com o filme, inicia-se a difusão do oxigênio no interior do filme e assim a concentração de oxigênio se altera com o espaço e com o tempo até atingir um estado estacionário (ou regime permanente) que só é alcançado quando todo o sequestrante da camada ativa estiver esgotado (ou quando não houvesse mais oxigênio no sistema, caso houvesse um excesso de sequestrante).

Os parâmetros e constantes usados por Di Maio et al. (2014) e Di Maio et al. (2017) estão listados na Tabela 3. Os coeficientes de difusão de oxigênio foram assumidos constantes para cada camada, porém, valores diferentes foram considerados, uma vez que a presença do sequestrante de oxigênio e a reação afeta a permeabilidade do oxigênio no filme.

Tabela 3 - Parâmetros e constantes usados no modelo.

| Descrição | Parâmetro | Valor | Unidade |
|---|-----------------|------------------------|---------------------------------------|
| Coeficiente de Difusão de oxigênio na Camada inerte | D_m | $4,81 \times 10^{-9}$ | cm ² /s |
| Coeficiente de Difusão de Oxigênio na Camada ativa | D_r | $2,40 \times 10^{-9}$ | cm ² /s |
| Volume do espaço | V | 70 | ml |
| Concentração inicial do sequestrante no t=0 | ε_0 | $1,186 \times 10^{-2}$ | mol/L |
| Concentração inicial do O2 no t=0 no frasco | $C_{ar}(0)$ | $8,561 \times 10^{-3}$ | mol/L |
| Coeficiente de solubilidade | S | $7,16 \times 10^{-2}$ | cm ³ /cm ³ /bar |
| Área | A | 25 | cm ² |
| Constante da taxa de reação | k_b | 1×10^4 | cm ³ / (mol. s) |
| Fator estequiométrico | N | 2 | mol de O ₂ /mol de OS |

Fonte: Adaptação Di Maio et al., (2017).

Os coeficientes de difusão nas camadas inerte e ativa, o coeficiente de solubilidade, a constante da taxa de reação e o fator estequiométrico foram tirados da literatura. Já os outros parâmetros foram obtidos pelos autores em Di Maior et al. (2014) e Di Maio et al. (2017).

3.5.2. Equações governamentais

Conforme Di Maio et al. (2017), a descrição matemática do fluxo (equação 4) em um meio isotrópico é baseada na primeira lei de Fick, da qual descreve a difusão em um estado não-estacionário, em que o gradiente de concentração da substância difundida é uma função do tempo.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

Em que J é o fluxo molar de oxigênio, D (m²/s) é a constante de proporcionalidade, chamada coeficiente de difusão, que indica a proporcionalidade entre o fluxo difusional e o gradiente de concentração ($\partial C/\partial x$). Considerando o fluxo apenas na direção x , a equação diferencial parcial que descreve o processo é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + R \quad (5)$$

Em que C (mol/cm^3) é a concentração da substância difundida (oxigênio), t (s) é o tempo em que o processo de difusão do oxigênio ocorre, x (cm) é o espaço coordenado unidimensional medido na seção do material polimérico e R é a taxa de reação considerada. Considera-se que o único mecanismo responsável pela difusão do oxigênio no meio é a difusão.

O balanço de massa de oxigênio no frasco experimental é descrito pela equação (6):

$$C_{ar}(t) \cdot V = C_{ar}(0) \cdot V - Q(t) \cdot A \quad (6)$$

Onde V é o volume do frasco, A é a superfície do filme multicamadas exposto à transferência de massa com o ar e $Q(t)$ é a quantidade cumulativa de oxigênio por unidade de área no filme por meio de duas superfícies externas de PET, definido na equação (7) abaixo:

$$Q(t) = \int_0^t J(t)_{x=0} dt \quad (7)$$

O coeficiente de difusão de oxigênio D é diferente de camada para camada, de acordo com o material constituinte, uma vez que a presença de sequestrador e a reação afetam a difusividade do oxigênio no filme. Em Galdi e Incarnato (2011) foi considerado o balanço de massa para o oxigênio na camada ativa e para o material sequestrante, que estão representados nas equações (8) e (9):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_b \cdot C \cdot \varepsilon \quad (8)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -v \cdot k_b \cdot C \cdot \varepsilon \quad (9)$$

Onde C é a concentração de oxigênio na camada, D é o coeficiente de difusão na camada, k_b é a constante da taxa de reação ao longo das camadas, ε é o número de moles de sequestrante ativo e ν é o coeficiente estequiométrico para a reação de eliminação.

3.6. VISÃO GERAL DO SISTEMA

A reação entre oxigênio e o material sequestrante foi considerada por Di Maio et al., (2017) como reação de segunda ordem e assumiu-se que duas moléculas de oxigênio reagem com uma molécula de material sequestrante. No balanço de massa do sequestrante, nenhuma difusão foi levada em consideração e os produtos da reação foram ignorados, uma vez que não há difusão na camada além da difusão do oxigênio.

Enquanto o oxigênio entra no filme de multicamadas, o volume do oxigênio no frasco diminui e, conseqüentemente também, diminui a concentração de oxigênio na interface entre o filme de multicamadas e o ambiente do frasco.

Em Di Maio et al. (2017) afirmam que nesse esquema “ABA”, quanto mais espessa a camada inerte, maior será o tempo necessário para atingir um valor estacionário para a concentração de oxigênio no frasco. Isso se deve ao fato de que antes de encontrar o sequestrante de oxigênio (OS), o oxigênio tem que se difundir pelas camadas inertes. Além disso, passando das configurações ML1 para ML3, a massa de OS carregada na camada ativa aumenta, e isso permite consumir maior quantidade de oxigênio. Bedane et al. (2015) concluíram que a atividade de retenção do oxigênio pelo filme multicamadas aumentou com a espessura da camada ativa e a reação de absorção de oxigênio nas primeiras horas de experimento, diminuiu proporcionalmente com a espessura das camadas externas.

Embora Di Maio et al. (2017) tenham proposto uma estratégia de modelagem para o sistema multicamadas, eles não aprofundam na descrição da resolução numérica do modelo proposto e apresentam os resultados numéricos e experimentais somente de forma gráfica. Um trabalho mais recente da literatura apresenta tabelas com os dados experimentais da variação da concentração de oxigênio no ar em função do tempo de extração deste oxigênio por sistemas multicamadas (APICELLA *et al.*, 2018b).

3.7. DADOS EXPERIMENTAIS DE SEQUESTRO DE OXIGÊNIO

Apicella et al. (2018b) analisaram os filmes poliméricos multicamadas “IAI” por processo de co-extrusão, inserindo a camada ativa (A), contendo o sequestrante de oxigênio, entre duas camadas inertes de PET (I). Quatro filmes foram obtidos com diferentes espessuras relativas tanto da camada ativa quanto da inerte, sendo uma combinação de duas espessuras para a camada ativa (uma menor, igual a 13,5, e uma maior, igual a 23,5 μm) e duas para as camadas inertes (uma menor, igual a 6,75 e uma maior, igual a 11,75 μm).

Tabela 4 - Filmes poliméricos ativos com diferentes espessuras nomeados A_LI_s, A_sI_s, A_LL e A_sL onde S é espessura menor e L espessura maior

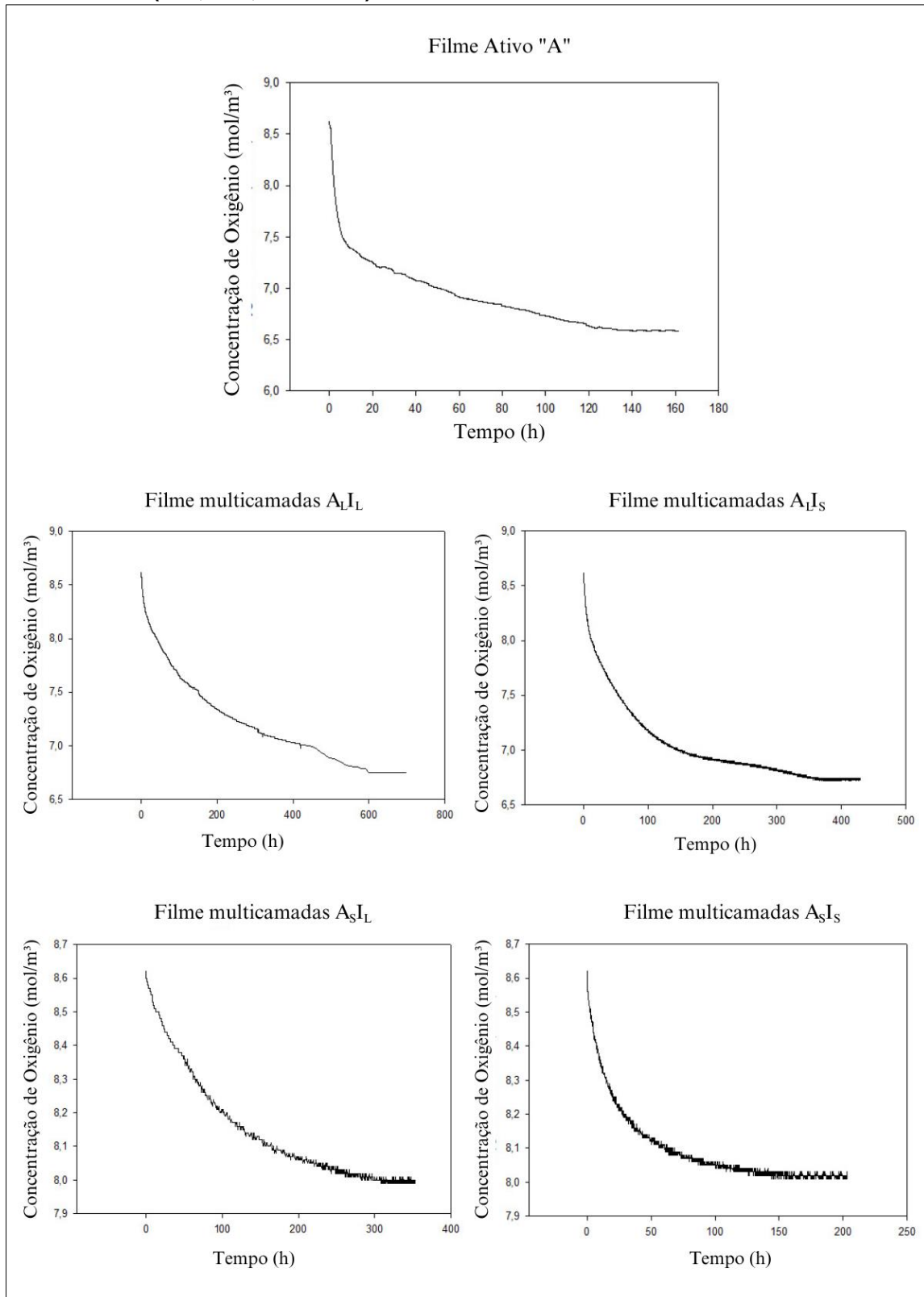
| Amostra | Espessura total (μm) | Camada inerte 1 (μm) | Camada ativa (μm) | Camada Inerte 2 (μm) |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| I | 35 | 35 | - | - |
| A | 25 | - | 25 | - |
| A _L I _s | 37 | 6,75 | 23,5 | 6,75 |
| A _s I _s | 27 | 6,75 | 13,5 | 6,75 |
| A _L L | 47 | 11,75 | 23,5 | 11,75 |
| A _s L | 37 | 11,75 | 13,5 | 11,75 |

Fonte: Adaptação Apicella et al., (2018b).

Os experimentos foram conduzidos por Apicella et. al. (2018b) em amostras de filmes cortados com área $8 \times 4,5 \text{ cm}^2$, volume do frasco com O_2 igual a 9 ml e tampadas hermeticamente. Ou seja, um experimento com volume menor e área maior do que o estudo anterior de Di Maio et. al. (2017). O desempenho de eliminação de oxigênio foi avaliado por Apicella et. al. (2018b) em termos de taxa inicial de eliminação de oxigênio, tempo de exaustão, capacidade de eliminação e volume total de oxigênio absorvido por unidade de superfície.

Para avaliar o desempenho do sequestrante de oxigênio dos filmes, foram realizadas medições contínuas de absorção de O_2 . Apicella et al., (2018b) apresentaram os dados experimentais em uma planilha com mais de dois mil pontos analisados, e os resultados da variação de concentração de oxigênio no frasco para todos os filmes multicamadas são mostrados na Figura 6.

Figura 6 – Variação da concentração de oxigênio no filme monocamada ativo A e nos filmes multicamadas ($A_L I_S$, $A_S I_S$, $A_L I_L$ e $A_S I_L$).



Fonte: Adaptação de Apicella et al., (2018b).

Com relação à monocamada ativa A, todos os filmes multicamadas mostram uma cinética de absorção mais lenta nas primeiras horas de experimento, e ambas

as espessuras da camada inerte e ativa influenciam a evolução da eliminação de oxigênio.

4. METODOLOGIA

Neste trabalho foi proposto o uso do programa MatLab para resolver o sistema de equações que descreverá a quantidade de oxigênio absorvido ao longo das camadas dos filmes. Como apresentado anteriormente, o objetivo principal deste trabalho consiste em avaliar o sistema proposto em Di Maio et al. (2017) objetivando analisar se é possível aprimorar o estudo previamente publicado.

A metodologia proposta para este estudo consiste em implementar o modelo matemático do sistema utilizando o método das linhas em que a direção espacial é discretizada. Um maior detalhamento da metodologia proposta é apresentado na sequência.

4.1. PROCEDIMENTO PARA VALIDAÇÃO DOS DADOS DA LITERATURA

Para a resolução do modelo, que é descrito pelas equações (10) e (11), é proposto o uso do método de diferenças finitas para discretizar o sistema acoplado de equações que descrevem os balanços de massa de cada camada do filme ativo. Os parâmetros operacionais a serem utilizados no modelo, bem como, suas correlações com as variáveis do sistema, serão obtidos da literatura objetivando determinar os que melhor se adequam ao problema proposto.

Para analisar os dados e parâmetros fornecidos por Di Maio et al. (2017), foi realizado um balanço de massa para concentração de oxigênio e de sequestrante. Sendo assim, calculou-se o volume de oxigênio e sequestrante consumidos no frasco utilizando as equações abaixo:

$$N_{O_2} = V_{ar} \cdot (C_0 - C) \quad (10)$$

$$N_{\varepsilon} = A \cdot L_2 \cdot \varepsilon_0 \quad (11)$$

Onde N_{O_2} é o número de moles de oxigênio consumido, N_ε número de moles de sequestrante, C_0 é a concentração inicial de oxigênio, C concentração final de oxigênio e ε_0 concentração inicial de sequestrante.

Considerando-se que a taxa de reação é instantânea e que, portanto, a concentração de oxigênio na camada ativa é nula, adotou-se a existência de um limite superior para a absorção de oxigênio dado somente pela resistência à difusão na camada inerte. Admitindo-se perfil linear de concentração (situação de regime permanente) a taxa máxima de absorção de oxigênio seria:

$$Taxa_{max} = -D_m \cdot A \cdot 2 \cdot \frac{(0 - S \cdot C_{ar}(t))}{L_1} \quad (12)$$

A absorção máxima aconteceria no tempo inicial em que a concentração de oxigênio na interface ar/camada inerte é máxima ($C_1 = S \cdot C_{ar}(0)$).

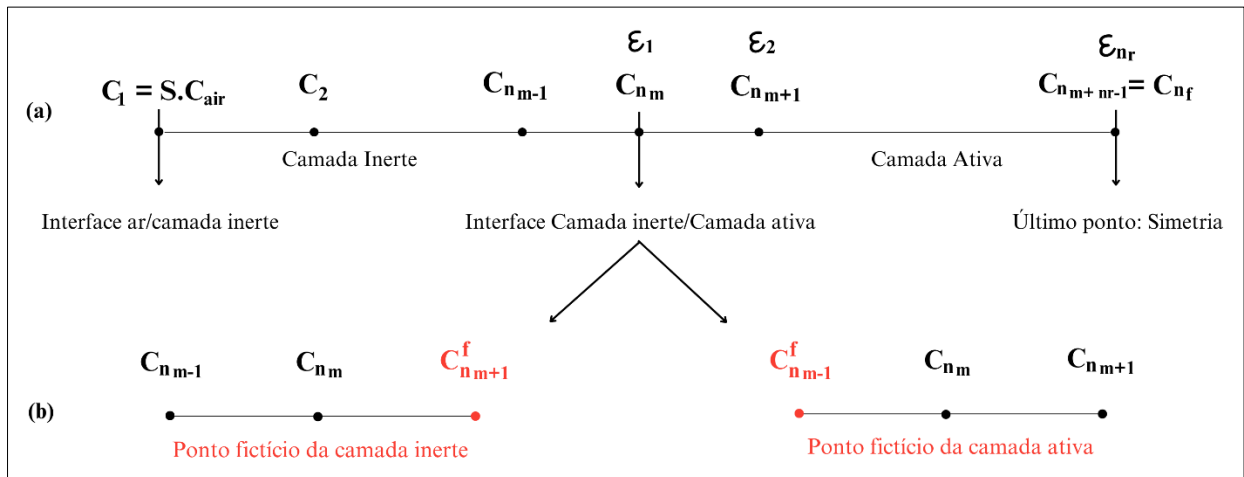
4.2. ESTRATÉGIA NUMÉRICA DE SOLUÇÃO DO MODELO PROPOSTO

O sistema de equações diferenciais parciais que compõem o modelo do sistema estudado não apresenta solução analítica devido à não linearidade na equação cinética (devido ao produto de 2 variáveis independentes). A estratégia de solução adotada é baseada no Método das Linhas em que a direção espacial é discretizada, e assim as equações diferenciais parciais (EDPs) são convertidas em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) a ser integrado no tempo.

A estratégia de discretização da direção espacial se baseou no método de diferenças finitas. Desta forma a direção espacial foi dividida num conjunto de pontos de discretização, sendo os valores das concentrações de oxigênio (e de sequestrante no caso da camada ativa) em cada um dos pontos compondo um conjunto de variáveis do problema. Em cada um destes pontos, as derivadas são aproximadas pelas formas de diferenças finitas centrais, que envolvem os valores da propriedade no ponto e nos pontos vizinhos (à direita e à esquerda). Nos contornos, procedimentos específicos são adotados para também escrever as derivadas em função dos valores das propriedades nos pontos vizinhos. Após as discretizações, as EDPs são convertidas em EDOs a ser integrado utilizando-se alguma estratégia numérica de integração.

A malha de pontos proposta na discretização das camadas inerte e ativa de cada filme é evidenciada na Figura 7.

Figura 7 - (a) Malha de pontos representando as duas camadas inerte e ativa do filme, onde n_m é o número de pontos de discretização da camada inerte e n_r o número de pontos de discretização na camada ativa. (b) pontos fictícios (em vermelho) considerados na interface camada inerte/camada ativa.



Fonte: Próprio autor.

A distância entre dois pontos de discretização na camada inerte e na camada ativa são representados pelas equações 13 e 14 respectivamente:

$$h_m = \frac{L_1}{n_m - 1} \quad (13)$$

$$h_r = \frac{L_2}{2 * (n_r - 1)} \quad (14)$$

Em que L_1 largura da camada inerte, L_2 largura da camada ativa, n_m o número dos pontos de discretização da camada inerte e n_r o número dos pontos de discretização da camada ativa.

O ponto interface ar/camada inerte foi considerado o primeiro ponto da malha, sendo o valor da concentração de oxigênio neste ponto dada pela condição de contorno correspondente (equação 15):

$$C_1 = S \cdot C_{ar}(t) \quad (15)$$

A transferência de massa de oxigênio do ar é dada pela quantidade acumulativa de oxigênio por unidade de área na superfície derivada no tempo.

Conforme Di Maio et. al 2017, a transferência de massa de oxigênio no ar (frasco experimental) é descrita pela equação 16:

$$C_{ar}(t).V = C_{ar}(0).V - A. \int_0^t J(t)_{x=0} dt \quad (16)$$

Derivando a equação no tempo, considerando volume e concentração inicialmente constantes, obtém-se o balanço de massa de oxigênio no ar (equação 17):

$$V. \frac{\partial C_{ar}}{\partial t} = -A. J(t)_{x=0} \quad (17)$$

Sabe-se que $J(t)_{x=0} = -D_m. \partial C / \partial x$ e utilizando a derivada de três pontos para frente, e substituindo na equação 17, tem-se:

$$\frac{dC_{ar}}{dt} = A. D_m. \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (18)$$

$$\frac{dC_{ar}}{dt} = A. D_m. \left[\frac{-3.C_1 + 4C_2 - C_3}{2h_m} \right] \quad (19)$$

A equação 17 representa o balanço de massa nos pontos internos da camada inerte de PET puro até a interface com a camada ativa, ou seja, $2 \leq i \leq n_m - 1$, onde não há reação. A transferência de massa de oxigênio é devida apenas à difusão (equação 20).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_m. \frac{(C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}))}{h_m^2} \quad (20)$$

Onde D_m é coeficiente de difusão da camada inerte, C_i é o ponto atual, C_{i-1} é um ponto anterior, o C_{i+1} é um ponto à frente e L_m é a espessura da camada inerte.

Para os pontos internos da camada ativa considera-se uma taxa de reação por consequência do sequestrante de oxigênio, varia de $n_m + 1 \leq i \leq n_m + n_r - 2$. Nessa camada o oxigênio e o sequestrante estão sendo consumidos (Di Maio et al

2014), por tanto há duas equações para representar a absorção do oxigênio na camada ativa e a reação do sequestrante (equações 21 e 22):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_r \cdot \frac{(C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1})}{h_r^2} - k_b \cdot C_i \cdot \varepsilon_{i-n_m+1} \quad (21)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{i-n_m+1}}{\partial t} = -v \cdot k_b \cdot C_i \cdot \varepsilon_{i-n_m+1} \quad (22)$$

Onde D_r é coeficiente de difusão da camada ativa, C_i é o ponto atual, C_{i-1} é um ponto anterior, o C_{i+1} é um ponto à frente, L_r é a espessura da camada ativa e ε é o número de moles de sequestrante ativo.

As equações 23 e 24 evidenciam o último ponto da malha que corresponde o centro da camada ativa, onde foi estabelecida a simetria do perfil de concentração do oxigênio.

$$\frac{\partial C_{n_f}}{\partial t} = D_r \cdot \frac{(C_{n_f-1} - 2C_{n_f} + C_{n_f+1}^f)}{h_r^2} - k_b \cdot C_{n_f} \cdot \varepsilon_{n_r} \quad (23)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{n_f-n_m+1}}{\partial t} = -v \cdot k_b \cdot C_{n_f} \cdot \varepsilon_{n_f-n_m+1} \quad (24)$$

Onde $C_{n_f+1}^f$ é um ponto fictício (não pertence realmente à malha, mas fisicamente corresponde a um ponto após real, simétrico ao ponto anterior ao meio da camada ativa). Verifica-se que, pela simetria, o valor de $C_{n_f+1}^f$ tem seu valor igual ao do ponto anterior ao ponto central da camada ativa, C_{n_f-1} . Trocando o ponto fictício e reorganizando a equação (23), tem-se a equação 25:

$$\frac{\partial C_{n_f}}{\partial t} = D_r \cdot \frac{(2C_{n_f-1} - 2C_{n_f})}{h_r^2} - k_b \cdot C_{n_f} \cdot \varepsilon_{n_r} \quad (25)$$

Ao analisar a concentração de oxigênio no ponto da interface entre as camadas inerte e ativa, considera-se a concentração de oxigênio em ambas as camadas. Como na interface não há acúmulo de massa, todo fluxo que entra na interface por difusão tem que ser o mesmo que sai, na mesma proporção.

Considerando a camada inerte, a derivada temporal da concentração na interface é dada pela equação 26:

$$\frac{\partial C_{n_m}}{\partial t} = D_m \cdot \frac{(C_{n_{m-1}} - 2C_{n_m} + C_{n_{m+1}}^f)}{L_m^2} \quad (26)$$

Onde $C_{n_{m+1}}^f$ é um ponto fictício da camada inerte, já que à direita da interface entre as camadas tem-se na verdade a camada ativa.

Considerando a camada ativa na interface, temos as derivadas da concentração de oxigênio e do sequestrante (equações 27 e 28):

$$\frac{\partial C_{n_m}}{\partial t} = D_r \cdot \frac{(C_{n_{m-1}}^f - 2C_{n_m} + C_{n_{m+1}})}{L_r^2} - k_b \cdot C_{n_m} \cdot \varepsilon_1 \quad (27)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -v \cdot k_b \cdot C_{n_m} \cdot \varepsilon_1 \quad (28)$$

Onde $C_{n_{m-1}}^f$ é um ponto fictício da camada ativa, já que à esquerda da interface entre as camadas tem-se na verdade a camada inerte.

Considerando ambos os materiais, calcula-se a igualdade do fluxo na interface. Conforme Di Maio et al. (2017) a descrição matemática do fluxo (equação 4) é baseada na primeira lei de Fick, então organizando as equações das camadas inerte e ativa com a equação de fluxo, tem-se a equação 29:

$$-D_m \cdot \frac{(C_{n_{m+1}}^f - C_{n_{m-1}})}{2L_m} = -D_r \cdot \frac{(C_{n_{m+1}} - C_{n_{m-1}}^f)}{2L_r} \quad (29)$$

Rearranjando-se os termos desta Equação (29) para situar no lado esquerdo os dois valores das concentrações nos pontos fictícios, obtém-se a equação 30:

$$\frac{D_r}{L_r} C_{n_{m-1}}^f + \frac{D_m}{L_m} C_{n_{m+1}}^f = \frac{D_m}{L_m} C_{n_{m-1}} + \frac{D_r}{L_r} C_{n_{m+1}} \quad (30)$$

A partir dessa equação já se consegue estimar um ponto fictício em função do outro. Nesta estratégia de pontos fictícios na interface, além da igualdade de fluxo,

Da Silva et al. (2020) considera-se a igualdade das expressões para o cômputo da derivada temporal da concentração do ponto da interface como um ponto da camada inerte (Equação (26)) e também como um ponto da camada ativa (Equação (27)). Igualando as duas equações de derivadas para C_{n_m} tem -se a equação 31:

$$D_m \cdot \frac{(C_{n_{m-1}} - 2C_{n_m} + C_{n_{m+1}}^f)}{L_m^2} = D_r \cdot \frac{(C_{n_{m-1}}^f - 2C_{n_m} + C_{n_{m+1}})}{L_r^2} - k_b \cdot C_{n_m} \cdot \varepsilon_1 \quad (31)$$

Rearranjando-se os termos desta Equação (30) para situar no lado esquerdo os dois valores das concentrações nos pontos fictícios, chega-se na equação 32:

$$-\frac{D_r}{L_r^2} C_{n_{m-1}}^f + \frac{D_m}{L_m^2} C_{n_{m+1}}^f = -\frac{D_m}{L_m^2} C_{n_{m-1}} + \left(2\frac{D_m}{L_m^2} - 2\frac{D_r}{L_r^2} - k_b \cdot \varepsilon_1 \right) C_{n_m} + \frac{D_r}{L_r^2} C_{n_{m+1}} \quad (32)$$

Ressalta-se que os 2 pontos fictícios não fazem parte da malha de discretização e, portanto, não são integrados no tempo. Entretanto, seus valores a cada passo da integração são calculados, a partir de valores das variáveis de integração C_{n-1} , C_n e C_{n+1} , por meio da resolução de um sistema linear composto pelas equações (30) e (32). Em cada passo da integração temporal, após a determinação destes valores fictícios, a derivada temporal de C_n pode ser calculada tanto pela equação (26) quanto pela equação (27), já que ambas fornecem o mesmo valor (os valores dos pontos fictícios são calculados para que esta igualdade, como também a igualdade de fluxo mássico na interface, sejam asseguradas).

Definido o sistema de EDOs a ser integrado, empregou-se neste trabalho a função ode23 do Matlab para a integração numérica.

4.3. PROCEDIMENTO DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Inicialmente, foram reproduzidas as soluções obtidas por Di Maio et al. (2014) e Di Maio et al. (2017), considerando o coeficiente de difusão constante apresentado pelos autores. Após isso, diferentes estimativas foram testadas para representar o coeficiente de difusão das camadas inerte e ativa, D_m e D_r respectivamente, e a taxa de reação k_b , agora variante com a concentração. Os parâmetros foram estimados por meio da solução de um problema de otimização baseado no somatório do erro

ao quadrado entre os valores de concentração de oxigênio, de modo a minimizar a diferença entre os valores experimentais e preditos pelo modelo. A função objetivo (OF) utilizada foi dada pela equação 33:

$$OF = erro = \sum_{i=1}^n (C_{exp.i} - C_{est.i})^2 \quad (33)$$

No qual, n é o número de observações experimentais, $C_{exp.i}$ é o i -ésimo valor de concentração experimental e $C_{est.i}$ é o i -ésimo valor de concentração predito pelo modelo.

Foi empregado a função *fminsearch* no programa MatLab para a montagem do problema de otimização, para determinar os valores de parâmetros do modelo, que permitam minimizar a soma dos erros elevados ao quadrado. A resolução do problema de otimização resultante leva aproximadamente 30 minutos para ser processado. Todas as simulações foram conduzidas pelo mesmo computador modelo *Lenovo S145 Intel Core I7 com placa de vídeo NVIDIA® Geforce® MX110*.

4.4. SIMULAÇÃO PARA FILME DE APENAS CAMADA ATIVA

O algoritmo numérico em desenvolvimento foi implementado para o filme monocamada com apenas camada ativa, mantendo a concentração de sequestrante fornecida em Di Maio et al. (2017). E com base nos modelos existentes na literatura para a simulação de embalagens ativas, o presente trabalho emprega duas estratégias para modelar a cinética de absorção de oxigênio com o objetivo de validar o modelo matemático para o filme somente com camada ativa. Em ambas as estratégias, os parâmetros do modelo cinético são estimados minimizando os quadrados dos desvios dos dados experimentais, considerando a variação temporal e espacial da concentração de oxigênio e sequestrantes na camada ativa.

Para a obtenção dos resultados partiu-se do pressuposto que houve uma modificação nas propriedades do polímero. Neste caso, espera-se saber que ocorra então a reação do sequestrante e oxigênio inerentes ao processo, objetivando uma obtenção de resultados mais coerentes com os que então eram reportados na literatura.

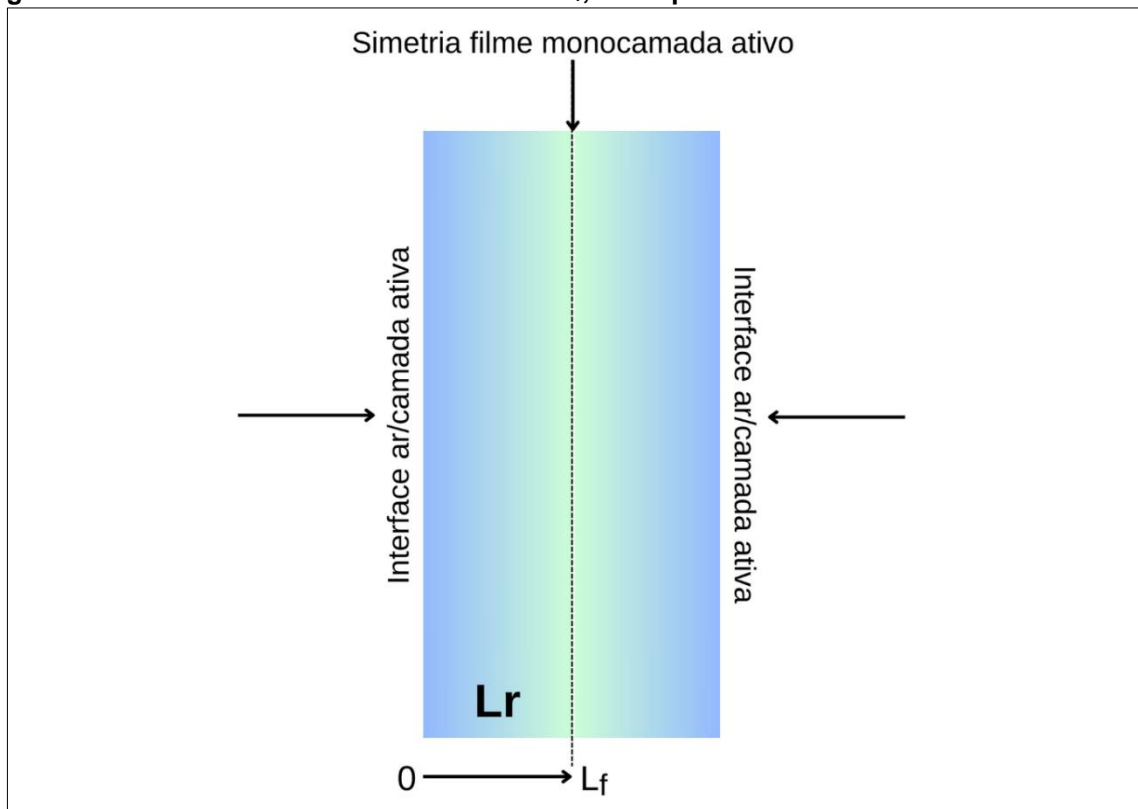
4.4.1. Condições Experimentais e de Contorno

Os parâmetros e constantes usados nessa fase do trabalho foram propostos por Di Maio et al., (2017) e estão listados na Tabela 3.

Como sugestão para aprimorar o estudo de Di Maio et al., (2017) foi proposta uma nova forma de estimar a taxa de reação apenas para a concentração de sequestrante. Além da cinética de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pela concentração de sequestrante em cada ponto da camada ativa, adotada em Di Maio et al., (2017), foi proposto um modelo de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pelo quadrado da concentração de sequestrante. Ambas as estratégias de modelagem foram aplicadas e os resultados comparados.

A Figura 8 apresenta uma representação esquemática do filme considerado.

Figura 8 – Configuração do filme monocamada ativo e simetria do perfil de concentração de oxigênio utilizado no modelo. A nomenclatura L_r , é a espessura da camada ativa considerada.



Fonte: adaptação de Di Maio et al., (2017).

Como condição inicial dada pela equação (1), também foi considerada ausência de oxigênio no filme ativo.

Dada a estrutura do filme monocamada ativo e a configuração do arranjo evidenciado na Fig. (8), a simetria do perfil de concentração do oxigênio foi estabelecida na sessão intermediária do filme identificada na equação (3), onde a derivada espacial da concentração de oxigênio no ponto central da camada ativa é nula.

Enquanto nas superfícies externas do filme foi considerada a condição de Di Maio et al., (2017) evidenciada na equação (2).

Para os pontos internos da camada ativa considera-se uma taxa de reação por consequência do sequestrante de oxigênio. Substituindo o R da equação (5), foram testadas duas estratégias de cinética de reação, conforme as equações (equações (34) e (35)):

$$R = -k_b \cdot C \cdot \varepsilon \quad (34)$$

$$R = -k_b \cdot C \cdot \varepsilon^2 \quad (35)$$

Onde k_b é a constante da taxa de reação ao longo das camadas e ε é o número de moles de sequestrante ativo.

A equação (34) é empregada em Di Maio et al (2017) e a equação (35) é uma alternativa proposta no presente trabalho, em que a taxa de reação em cada ponto da camada ativa é proporcional ao produto da concentração de oxigênio pela concentração de sequestrante ao quadrado. Este novo modelo cinético é proposto pelo fato do comportamento dinâmico da concentração de oxigênio nos dados experimentais da literatura, indicarem taxas de reações inferiores àquelas previstas ao fim do processo no modelo de Di Maio et al. (2017) quando a maior parte do sequestrante já foi reagido.

Nessa camada, o oxigênio e o sequestrante estão sendo consumidos (Di Maio et al 2014), portanto além da equação de absorção de oxigênio na camada ativa, há uma outra equação para representar a reação do sequestrante que está na seguinte condição:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = v \cdot R \quad (36)$$

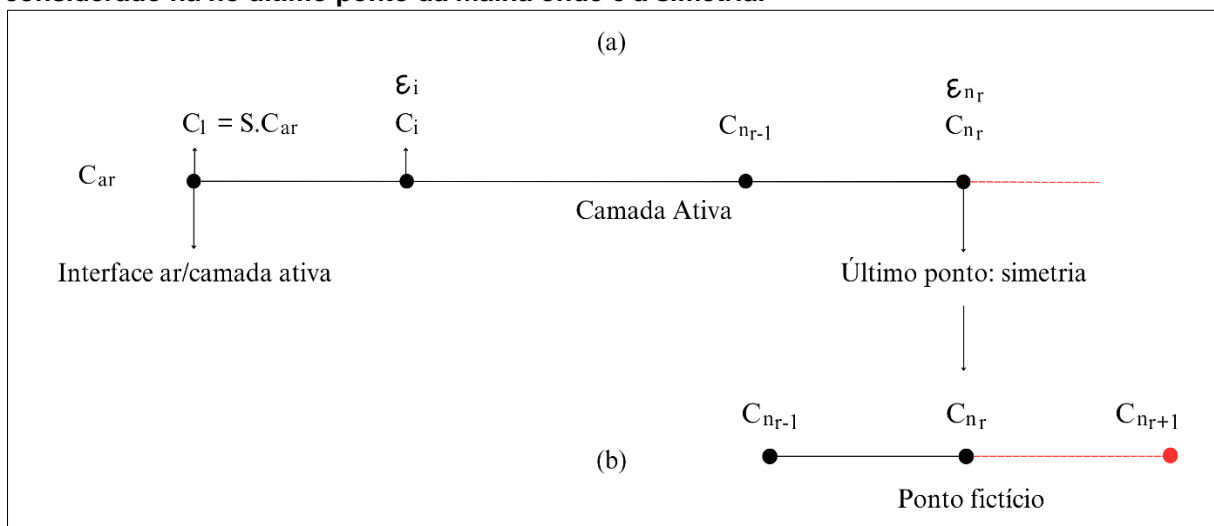
Onde ν é o coeficiente estequiométrico para a reação de eliminação, estimado no presente trabalho a partir de dados experimentais.

4.4.2. Estratégia Numérica Para Filme Monocamada Ativo

O presente trabalho simulou a camada ativa usando como ponto de partida o estudo de Di Maio et al., (2017) como já mencionado. A estratégia de discretização da direção espacial se baseou no método de diferenças finitas.

Para a simulação da camada ativa, considerou-se um filme monocamada ativo conforme apresentado na Figura 9, composto de apenas uma camada ativa.

Figura 9 – (a) Malha de pontos representando o filme monocamada ativo, onde n_r é o número de pontos de discretização na camada ativa. (b) representação do ponto fictício (em vermelho) considerado na no último ponto da malha onde é a simetria.



Fonte: Próprio autor.

Definido o sistema de EDOs a ser integrado, empregou-se neste trabalho a função ode23 do Matlab para a integração numérica. A distância entre dois pontos de discretização no filme ativo é representado pela equação (37):

$$h_r = \frac{L_r}{2*(n_r-1)} \quad (37)$$

Em que L_r largura da camada inerte ativa, n_m o número dos pontos de discretização da camada inerte e n_r o número dos pontos de discretização da camada ativa.

O ponto interface ar/camada ativa foi considerado o primeiro ponto da malha, sendo o valor da concentração de oxigênio neste ponto dada pela condição de contorno correspondente na equação 3. A derivada da concentração de oxigênio na interface, aproximada por diferenças finitas utilizando a derivada de três pontos para frente, é dada pela equação (38).

$$\frac{\partial C_1}{\partial x} = \frac{-3(S.C_{ar})+4C_2-C_3}{2h_r} \quad (38)$$

A taxa total de entrada de oxigênio na interface ar/camada ativa, é dada pela equação (39):

$$Taxa_{total} = -2 \cdot D_r \cdot A \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad (39)$$

O balanço de massa no ar é dado pela equação (40), dividindo a taxa total de entrada de oxigênio pelo volume, obtém-se a derivada da concentração de oxigênio no ar.

$$\frac{\partial C_{ar}}{\partial t} = \frac{-2 \cdot D_r \cdot A \frac{\partial C_1}{\partial x}}{V} \quad (40)$$

Nos pontos internos da camada ativa considera-se uma taxa de reação por consequência do sequestrante de oxigênio. Para o ponto “i” na camada ativa tem-se a equação (41):

$$\frac{\partial C_{ar}}{\partial t} = D_r \cdot \frac{C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}}{h_f^2} - k \cdot C_i \cdot \varepsilon_i \quad (41)$$

O último ponto da malha é o ponto da simetria do filme monocamada ativo explícita na figura 9, onde a derivada é nula. Verifica-se que, pela simetria, o valor de C_{i+1} , considerando uma extensão fictícia da malha para se respeitar a condição de simetria, tem seu valor igual ao do ponto anterior ao ponto central da camada ativa, C_{i-1} . Trocando o ponto fictício e reorganizando a equação (41), tem-se a equação 42:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_r \cdot \frac{(2C_{i-1} - 2C_i)}{h_r^2} - k_b \cdot C_i \cdot \varepsilon_i \quad (42)$$

4.4.3. Condições Operacionais

O filme polimérico somente com camada ativa não foi analisado em Di Maio et al., (2017), portanto, foi necessário usar uma segunda literatura, apresentada na seção 3.7, para validar a modelagem do artigo original. As informações relatadas por Apicella et al., (2018b) foram consideradas no ajuste dos parâmetros e minimizaram as diferenças de concentração de oxigênio no ar fornecidas pelo modelo original e a concentração experimental de oxigênio no ar.

Como condições operacionais, os parâmetros e constantes necessários para a simulação são apresentados na Tabela 5. O coeficiente de solubilidade e as concentrações iniciais de oxigênio e sequestrante foram fornecidos em Di Maio et al. (2017), quanto ao comprimento, a área e o volume foram fornecidos em Apicella et al., (2018b).

Tabela 5 - Parâmetros e constantes necessários para a simulação.

| Descrição | Parâmetro | Valor | Unidade |
|---|-------------|--------------------------|--|
| Volume do espaço | V | 9 | cm ³ |
| Concentração inicial do sequestrante em t=0 | 0 | 1,186 x 10 ⁻² | mol/L |
| Concentração inicial de O ₂ em t=0 no frasco | $C_{ar}(0)$ | 8,561 x 10 ⁻³ | mol/L |
| Coeficiente de solubilidade | S | 7,16 x 10 ⁻² | cm ³ /cm ³ /bar ³ |
| Área | A | 36 | cm ² |
| Comprimento do filme ativo | L_r | 25 | μm |
| Fator estequiométrico | N | 17,201 | mol de O ₂ /mol de OS |

Fonte: Adaptação de Di Maio et al., (2017) e APICELLA, A.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; INCARNATO, L. (2018b).

Com o objetivo de estudar o filme polimérico apenas com a camada ativa, os parâmetros foram estimados, proporcionando uma melhor concordância nos resultados.

5. RESULTADOS PARCIAIS

Os experimentos realizados em Di Maio et al. (2017) foram importantes para a modelagem do sistema, da qual mostrou concordância entre os resultados experimentais e simulados. A modelagem proposta pelos autores, serviu de ponto de partida para o presente trabalho e ao iniciar a análise detalhada dos balanços de massa com os dados fornecidos por Di Maio et al. (2017), algumas possíveis inconsistências encontradas foram analisadas detalhadamente ao longo do trabalho. Além de inconsistências nos resultados simulados, foram detectadas inconsistências nos valores experimentais apresentados graficamente por Di Maio et al. (2017). Desta forma, foi realizada uma busca na literatura para novos dados experimentais sem as referidas inconsistências para que se pudesse estimar os parâmetros e validar a modelagem proposta.

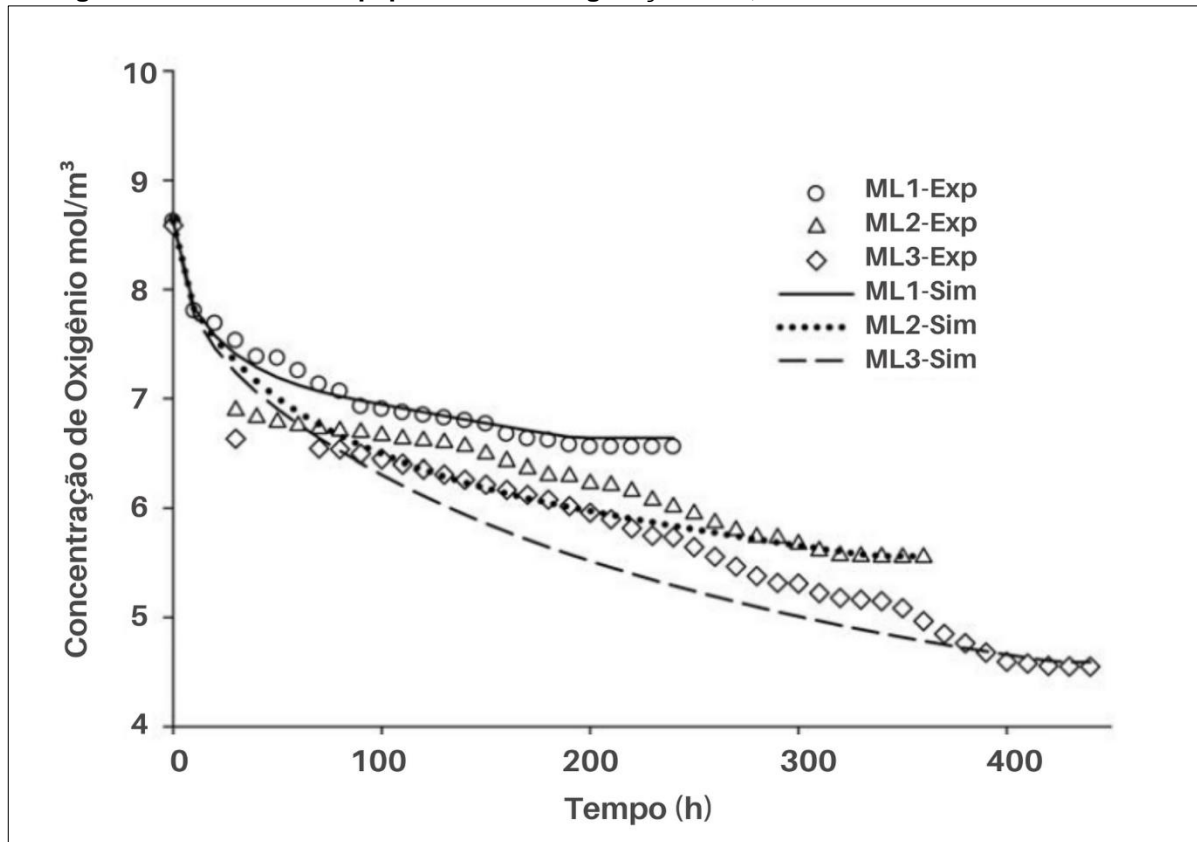
A partir de Apicella et al. (2018b) encontrou-se dados publicados por medições contínuas de absorção de oxigênio obtidas no experimento, e que apresentou resultados mais precisos que do artigo original Di Maio et al. (2017).

Os resultados obtidos são apresentados em detalhes a seguir.

5.1. ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS PREVIAMENTE APRESENTADOS NA LITERATURA

De acordo com Di Maio et al. (2017), a Figura 10 apresenta a comparação entre a evolução temporal simulada e experimental da concentração de oxigênio no frasco das três configurações (ML1, ML2 e ML3 conforme explicitado na Tabela 2). Nota-se que após um tempo, a concentração de oxigênio no frasco atinge um valor constante final, em um tempo de operação denominado tempo de exaustão. Por exemplo, para a configuração ML1, o tempo de exaustão é de 196h, após o qual a concentração de oxigênio no frasco permanece em $6,56 \text{ mol/m}^3$. Para as configurações ML2 e ML3, a concentração de oxigênio no frasco atinge um patamar de $5,55 \text{ mol/m}^3$ e $4,55 \text{ mol/m}^3$ após 347 e 432 h, respectivamente.

Figura 10 - Comparação entre a evolução temporal simulada e experimental da concentração de oxigênio em um frasco equipado com configuração ML1, ML2 e ML3.

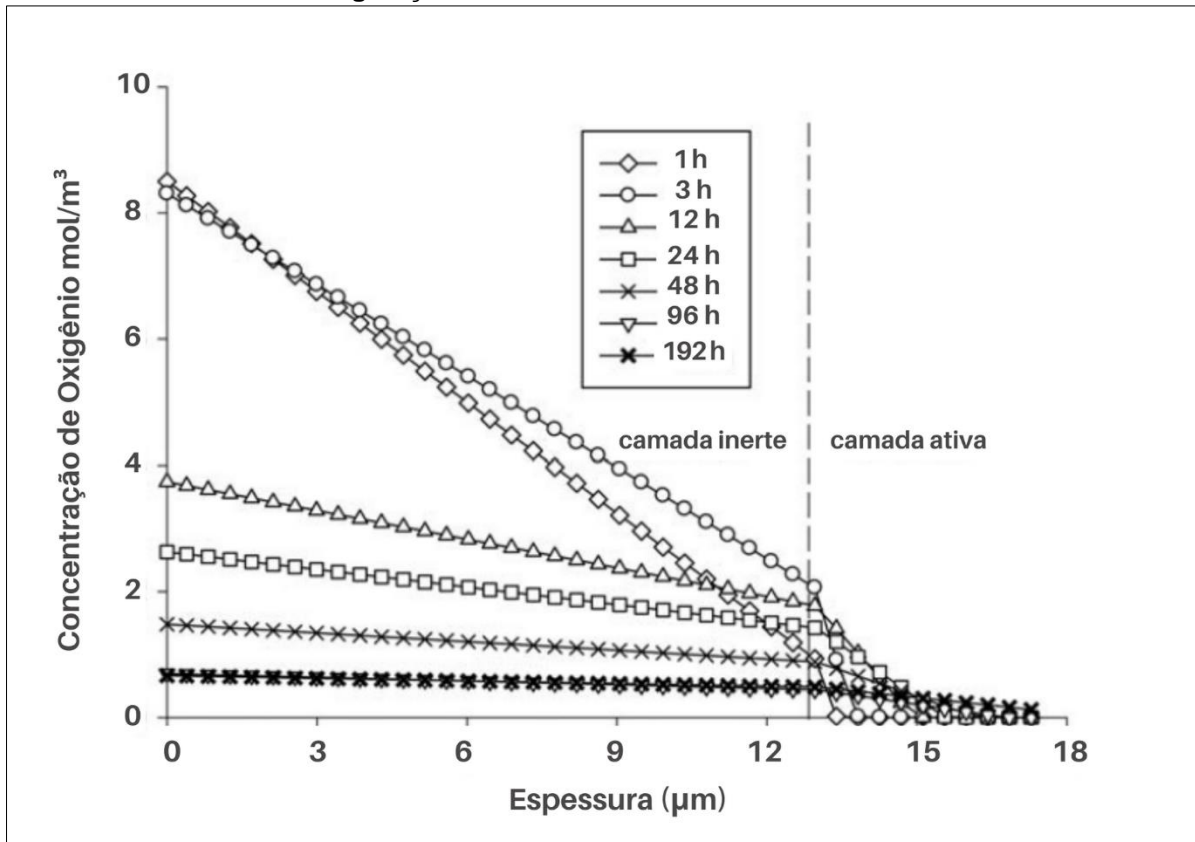


Fonte: Di Maio et al., (2017).

Di Maio et al. (2017) analisaram o filme de configuração ML1 mais detalhadamente devido o mesmo apresentar melhores resultados, conforme apresentado na Figura 10.

A Figura 11 indica o perfil de concentração de oxigênio na matriz do filme de configuração ML1. Os autores relatam que depois de 12 h, a concentração de oxigênio na superfície externa do filme multicamadas é menor que a metade de seu valor inicial. Entre 12 e 48 h, o sequestrante de oxigênio (OS) tem que consumir o oxigênio que se difundiu, e depois de 192 h ainda há alguma área de eliminação ativa dentro do filme.

Figura 11 – Evolução do perfil de concentração de oxigênio pelo tempo na matriz do filme multicamadas ML1 de configuração PET/ativo/PET.



Fonte: Di Maio et al., (2017).

Analisando as Figuras 10 e 11, observa-se algumas possíveis inconsistências em relação ao gradiente de concentração de oxigênio, considerando o filme ML1. A primeira possível inconsistência observada em Di Maio et al., (2017) está na igualdade do valor de concentração de oxigênio no ar e na interface ar/camada inerte.

O valor da concentração de oxigênio neste ponto é dado pela condição de contorno apresentada na equação (15), com a existência do coeficiente de solubilidade (S). A concentração inicial de O_2 no frasco é de $C_{ar} = 8,561 \cdot 10^{-3} mol/L$ e o valor da concentração inicial de O_2 na interface do filme ML1 se multiplicado pela solubilidade deveria ser igual a $C(0,t) = 6,12 \cdot 10^{-4} mol/L$ aproximadamente. Sendo assim, a concentração inicial de oxigênio deveria ser diferente da concentração de oxigênio no ar, já que o parâmetro S não é igual a uma unidade conforme tabela 3.

Por fim, analisando a figura 11 observa-se que a concentração de oxigênio na superfície externa do filme multicamadas ML1 não poderá ser menor que a metade de seu valor inicial após 12h, conforme relatado por Di Maio et al.,(2017). De acordo

com a figura 10, quando o tempo de exaustão de 192h é atingido, a concentração diminui para $6,56.10^{-3}mol/L$ que equivale a 23,36% aproximadamente. Essa mesma redução percentual deveria acontecer na interface ar/camada inerte por causa da condição de contorno de equilíbrio.

Considerando a mesma redução percentual e que a concentração de O_2 na interface do filme deveria ser $6,12.10^{-4}mol/L$, quando atinge o tempo de exaustão de 192h, a concentração deveria diminuir a $4,70.10^{-4}mol/L$.

Além dos possíveis erros apresentados, Di Maio et al., (2017) apresentam o equacionamento do sistema mas não aprofundam no procedimento numérico de solução das equações como realizado no presente trabalho, ou seja, apenas relata o uso das equações governamentais. Devido as inconsistências apresentadas, foram realizadas novas análises de consistência.

5.1.1. Análise de consistência para validação do sistema

Ao calcular os volumes de oxigênio e sequestrante consumidos nos filmes, observou-se que a concentração de sequestrante na camada ativa era insuficiente para o sequestro do oxigênio, considerando-se o fator estequiométrico apresentado em Di Maio et al., (2017). Assim, a nova análise de consistência se baseou num balanço de massa para o sequestrante considerando apenas a camada ativa e suas duas espessuras extremas, a de maior e menor valores $17\mu m$ e $9\mu m$, que representa os perfis ML3 e ML1 respectivamente. Calculou-se o volume de oxigênio e sequestrante consumidos no frasco utilizando as equações (10) e (11) propostas no presente trabalho.

O valor da razão entre o número de moles de oxigênio consumido e o número de moles de sequestrante, mostra que o fator estequiométrico se iguala a um número muito maior do que apresentado na Tabela 4 fornecido pelos autores Di Maio et al., (2017). Os resultados foram computados na tabela 6:

Tabela 6 - Volume de oxigênio e sequestrante consumidos nos filmes ML1 e ML3 admitindo-se apenas camada ativa.

| Espessura camada ativa | N_{O_2} | N_{ε} | N_{O_2}/N_{ε} |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|
| 17μm (ML3) | $2,808.10^{-4}mol$ | $5,04.10^{-7}mol$ | 557,028 |
| 9μm (ML1) | $1,401.10^{-4}mol$ | $2,668.10^{-7}mol$ | 524,902 |

Fonte: Próprio autor.

Esses resultados mostram que a quantidade de sequestrante estava muito menor que a do oxigênio. Considerando-se o modelo proposto, isto faria com que o sequestrante fosse esgotado muito antes do que o tempo proposto, ou seja, a quantidade de sequestrante não era suficiente para capturar a massa de oxigênio consumida. Isso implica que a estequiometria da reação, 2 mols de oxigênio para 1 mol de sequestrante, pode estar aparentemente equivocada.

Logo, considerou-se que a taxa de reação é instantânea e que, portanto, a concentração de oxigênio na camada ativa é nula, e que teria um limite superior para a absorção de oxigênio dado somente pela resistência à difusão na camada inerte. Levando em consideração esta situação, e admitindo-se perfil linear de concentração (situação de regime permanente), foi calculada a taxa máxima de absorção de oxigênio pela equação (12). Por fim, multiplicou-se essa taxa máxima pelo tempo de exaustão de cada filme encontrado no artigo Di Maio et al., (2017), a fim de encontrar o número de moles de oxigênio absorvido na camada inerte, dos quais são listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Volume de oxigênio absorvido na camada inerte considerando absorção máxima nos filmes ML1 e ML3.

| Espessura camada inerte | Tempo de exaustão | N_{O_2} | $N_{absorvido}$ |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 9μm (ML1) | 432h | $2,808.10^{-4}mol$ | $2,547.10^{-4}mol$ |
| 17μm (ML3) | 196h | $1,401.10^{-4}mol$ | $8,001.10^{-5}mol$ |

Fonte: Próprio autor.

O resultado menor de $N_{absorvido}$ esclarece que, ainda que estivesse passando todo o fluxo sem limitações e considerando apenas a resistência da camada, não dá tempo para absorver oxigênio totalmente.

Ao analisar os gráficos expostos nos resultados em Di Maio et al., (2017) e algumas inconsistências encontradas após a realização de balanços de massa, foi preciso de uma terceira estratégia para validar a modelagem do artigo original. As

informações reportadas por Apicella et. al (2018b) foram consideradas no ajuste dos parâmetros e minimizar as diferenças entre a concentração de oxigênio do ar dada pelo modelo original e a concentração de oxigênio do ar experimental.

Com o uso das equações (10) e (11), os balanços de massa foram feitos a partir dos dados encontrados em Apicella et. al (2018b), por medições contínuas de absorção de oxigênio obtidas no experimento. A Tabela 8, apresenta os resultados do novo cálculo de volume de oxigênio e de sequestrante consumidos em três tipos de filmes, tomando como referência a camada ativa maior: 1º - apenas camada ativa (A), 2º - camadas ativa e inerte maiores (A_{LL}), 3º - camada ativa maior e camada inerte menor (A_{LLs}).

Tabela 8 - Número de moles e fator estequiométrico de oxigênio e sequestrante consumidos nos três filmes diferentes.

| Filme | N_{O_2} | N_ϵ | N_{O_2}/N_ϵ |
|------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| A | $1,836.10^{-5}mol$ | $1,067^{-7}mol$ | 17,201 |
| A _{LL} | $1,683.10^{-5}mol$ | $1,003.10^{-6}mol$ | 16,774 |
| A _{LLs} | $1,692.10^{-5}mol$ | $1,003.10^{-6}mol$ | 16,863 |

Fonte: Próprio autor.

Em comparação entre as tabelas 6 e 8 percebe-se que a razão entre os números de moles diminuíra consideravelmente. Considerando como base os filmes de camada ativa maior, observa-se que os filmes A_{LL}/A_{LLs} resultam em um fator estequiométrico aproximadamente 30x menor que o filme ML3, significando uma grande melhoria nos resultados. Tais resultados nos indicam mais uma incoerência nos dados de Di Maio et al., (2017), que fornecem o fator estequiométrico igual a 2.

Assumindo-se os dados de Apicella et al. (2018b) que foram efetivamente publicados, conseguimos observar que eles são mais precisos pois houve uma redução acentuada no fator estequiométrico da reação. Contudo, realizou-se a simulação do programa estimando somente para o filme A_{LL} mantendo a concentração de sequestrante fornecida em Di Maio et al. (2017), com a finalidade de ajustar os parâmetros para estreitar a similaridade entre os dados experimentais e os dados fornecidos pelo modelo. Na Tabela 9 são apresentados os valores dos parâmetros D_m , D_r e k_b que foram estimados resolvendo o problema de otimização para minimizar o “erro” a partir da equação (33).

Tabela 9 - Parâmetros estimados para o cálculo.

| Descrição | Parâmetro | Valor | Unidade |
|---|-----------|-------------------------|----------------------------|
| Coef. de Difusão de oxigênio na Camada inerte | D_m | $7,4383 \times 10^{-8}$ | cm ² /s |
| Coef. de Difusão de Oxigênio na Camada ativa | D_r | $9,4793 \times 10^{-7}$ | cm ² /s |
| Constante da taxa de reação | k_b | 40,62 | cm ³ / (mol. s) |

Fonte: Próprio autor.

Como condições operacionais, os parâmetros e constantes necessários para a simulação foram apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros e constantes necessários para a simulação.

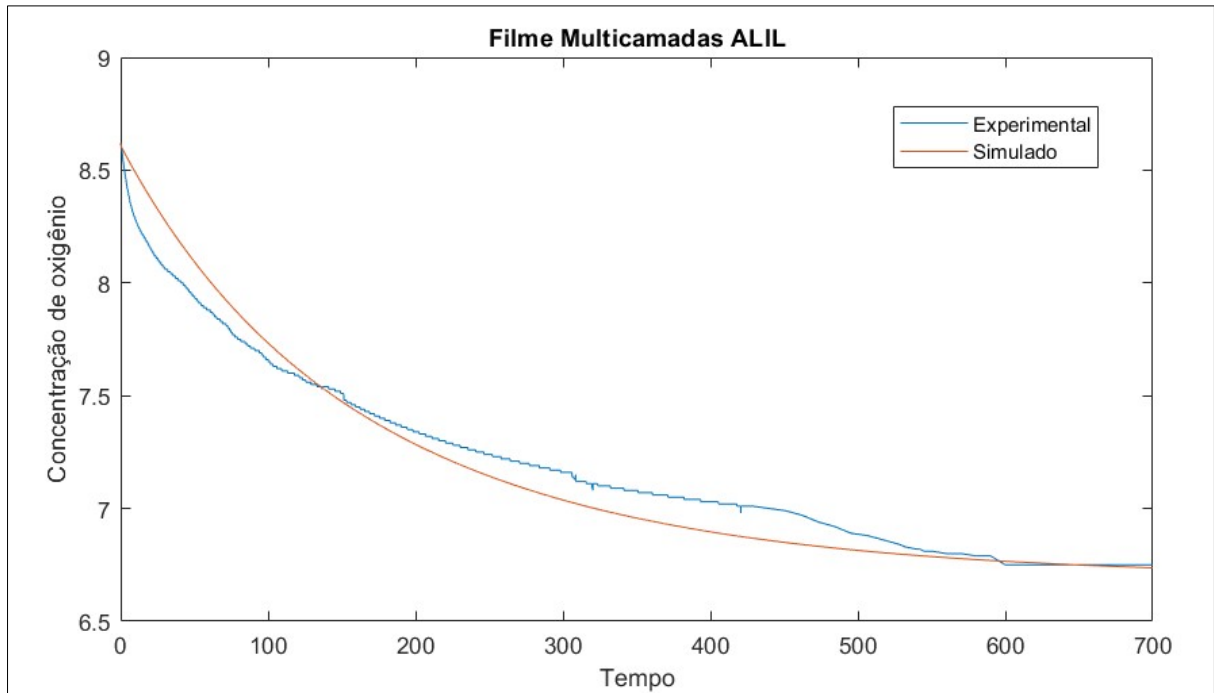
| Descrição | Parâmetro | Valor | Unidade |
|---|-----------------|------------------------|---------------------------------------|
| Volume do espaço | V | 9 | cm ³ |
| Concentração inicial do sequestrante no t=0 | ε_0 | $1,186 \times 10^{-2}$ | mol/L |
| Concentração inicial do O ₂ no t=0 no frasco | $C_{ar}(0)$ | $8,561 \times 10^{-3}$ | mol/L |
| Coeficiente de solubilidade | S | $7,16 \times 10^{-2}$ | cm ³ /cm ³ /bar |
| Area | A | 36 | cm ² |
| Fator estequiométrico | N | 17,201 | mol de O ₂ /mol de OS |

Fonte: Próprio autor.

A função *fminsearch* disponível no programa MATLAB foi utilizada como algoritmo de otimização do sistema, que levou aproximadamente 30 minutos para chegar no resultado evidenciado na figura 12.

A Figura 12 evidencia a variação de concentração de oxigênio que se difunde pelo filme ALL em função do tempo, comparando os resultados experimentais obtidos no artigo Apicella et al. (2018b) com os resultados da simulação realizada.

Figura 12 – Simulação do perfil de concentração de oxigênio em 700h do filme multicamadas A_LL_L.



Fonte: Próprio autor.

Com base nos dados experimentais de variação de concentração de oxigênio disponíveis em Apicella et al. (2018b) reproduziu-se o gráfico que resultou em uma diferença mínima entre os valores experimentais e preditos pelo modelo, ou seja, o somatório de erro ao quadrado foi de $erro = 1,7424 \times 10^{-4}$.

Observa-se que houve uma concordância entre os dados experimentais e os dados simulados. As camadas inertes mais largas proporcionam maior resistência à difusão de oxigênio em direção ao centro ativo do filme A_LL_L, aumentando então o tempo de exaustão que tanto nos resultados experimentais quanto nos simulados, é similar a 550h. Sendo assim, os resultados obtidos atentam que tanto a espessura da camada inerte quanto a camada ativa, influenciam a evolução do fenômeno de eliminação de oxigênio.

O próximo passo foi estimar o modelo matemático desenvolvido para um filme de apenas uma camada ativa.

5.2. ESTIMATIVAS PARA CAMADA ATIVA

Com os parâmetros otimizados usando as equações (10) e (11), foi necessário fazer os balanços de massa a partir dos dados encontrados em Apicella

et al. (2018b), por meio de medições contínuas de consumo de oxigênio obtidas no experimento, considerando a concentração inicial de sequestrante fornecida em (DI MAIO *et al.* 2017).

Os resultados apresentados na tabela 8 mostram que o fator estequiométrico é muito maior do que o fornecido no artigo original, que é igual a 2. Em seguida, para a otimização do modelo matemático, foi considerado as condições operacionais definidas na seção (4.4.4) bem como o fator estequiométrico do filme de monocamada ativa (A) calculado e apresentado na Tabela 8 ($N_{O_2}/N_\varepsilon = 17,201$).

A fim de verificar se o modelo da literatura é adequado para a descrição do sistema, foi proposta uma nova forma de estimar a taxa de reação apenas para a concentração de sequestrante.

Com o modelo discretizado e integrado no tempo, foi apresentado um problema de otimização para estimar k_b , S e D_r a fim de minimizar o desvio entre os valores experimentais e simulados da concentração de oxigênio no ar. A Tabela 11 mostra os valores dos parâmetros que foram estimados para a cinética de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pela concentração do sequestrante em cada ponto da camada ativa. Os resultados foram obtidos resolvendo o problema de otimização para minimizar o "erro" da equação (33).

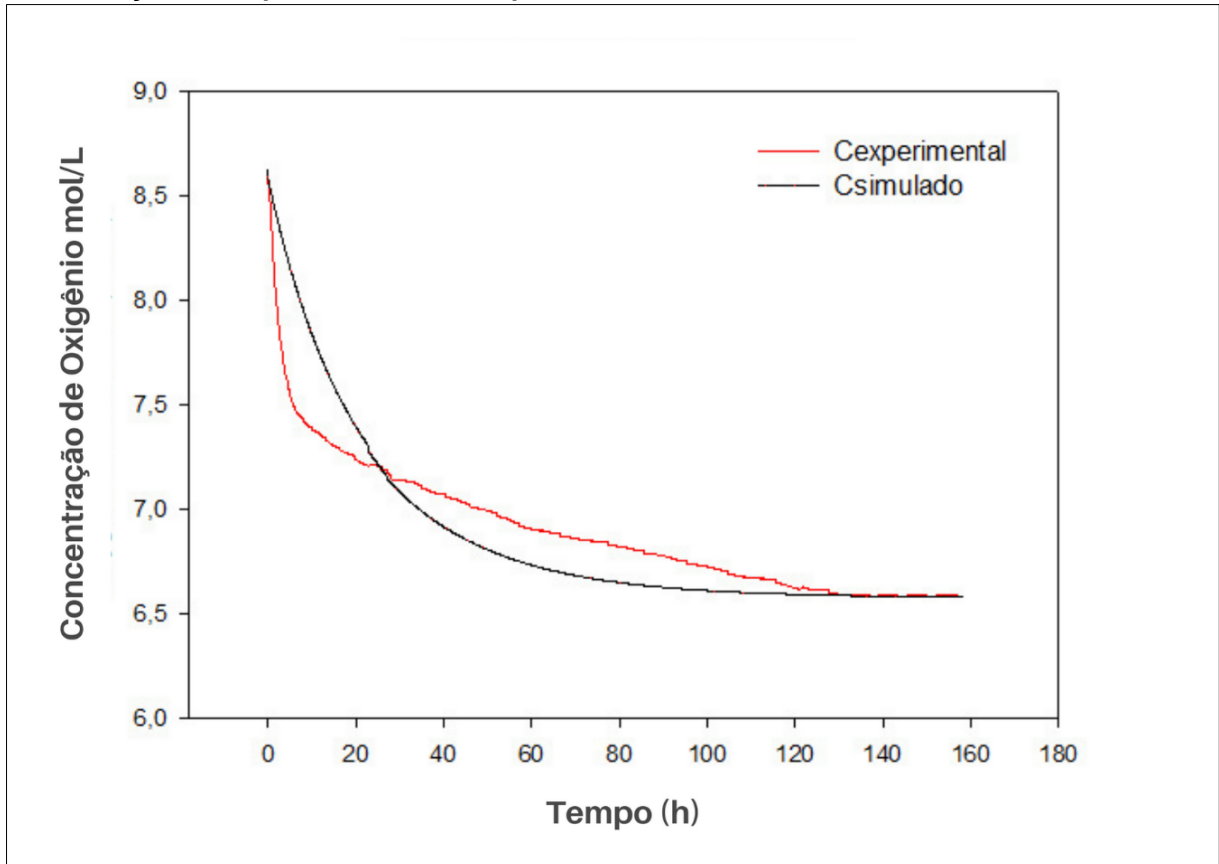
Tabela 11 - Parâmetros estimados para calcular a cinética de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pela concentração do sequestrante.

| Descrição | Parâmetro | Valor | Unidade |
|--|-----------|-------------------------|--|
| Coeficiente de solubilidade | S | 0,06978 | $\text{cm}^3 / \text{cm}^3 / \text{bar}^3$ |
| Coeficiente de difusão de oxigênio da camada ativa | D_r | $5,6829 \times 10^{-7}$ | cm^2 / s |
| Constante da taxa de reação | k_b | 390,91 | $\text{cm}^3 / (\text{mol. s})$ |

Fonte: Próprio autor.

Ao adicionar o sequestrante ao filme de PET puro, são esperadas alterações na solubilidade e no coeficiente de difusão, de modo que foram obtidos valores diferentes para cada cinética de reação. A Figura 13 apresenta a variação do oxigênio que se difunde através do filme monocamada ativo "A" em função do tempo, comparando os resultados experimentais obtidos no artigo de Apicella et al. (2018b) com os resultados da simulação realizada.

Figura 13 - Simulação do perfil de concentração de oxigênio a 160h do filme de monocamada ativa A com a cinética de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pela concentração do sequestrante em cada ponto da camada ativa.

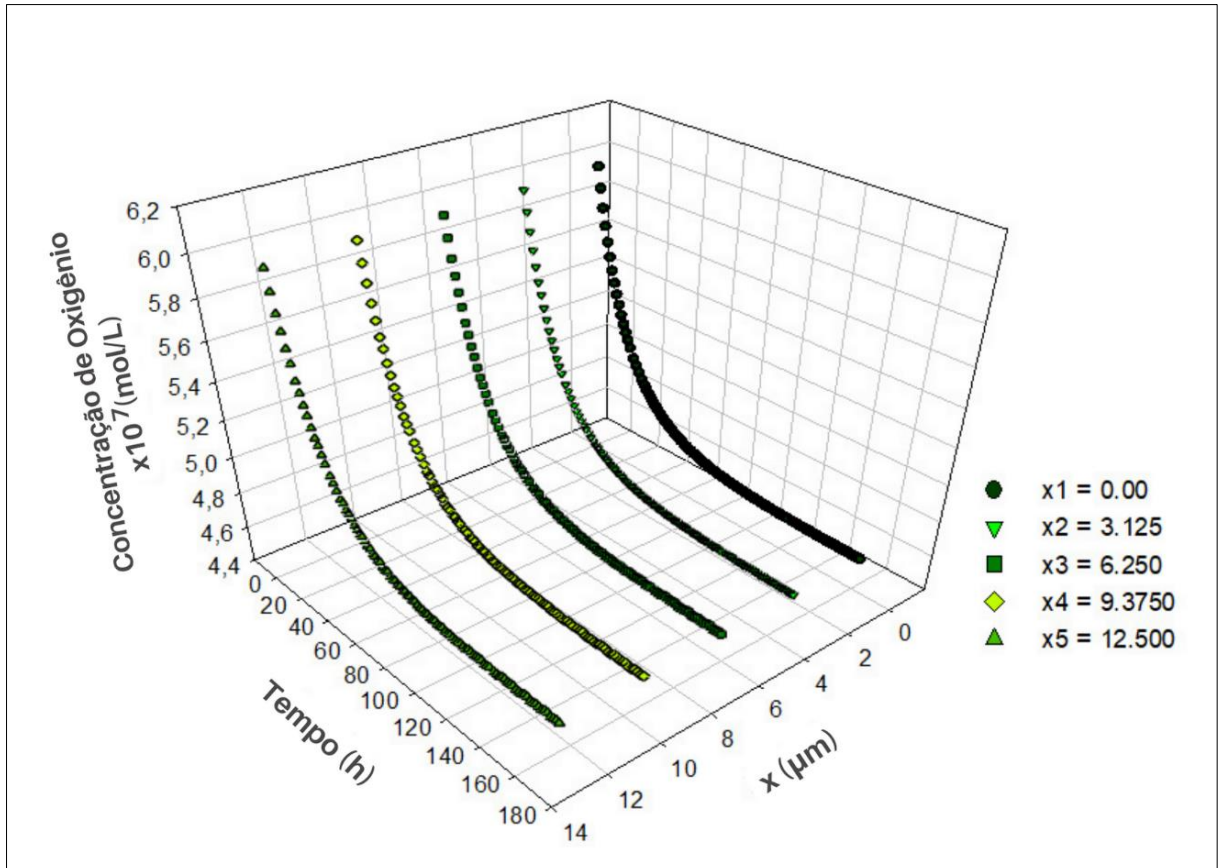


Fonte: Próprio autor.

A simulação foi realizada de acordo com o proposto por Di Maio et al., (2017) para uma reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pela do sequestrante em cada ponto da camada ativa. Com base nos dados experimentais da variação da concentração de oxigênio disponíveis em Apicella et al. (2018b), reproduzimos o gráfico que resultou em uma grande diferença entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo. O desvio dessa primeira proposta foi de $erro = 65.2$ observa-se um resultado muito distante do esperado, ou seja, não foi tão semelhante ao valor experimental obtido em Apicella et al. (2018b).

Com base nos resultados simulados, a Figura 14 apresenta a variação de oxigênio que se difunde no filme de monocamada ativa em diferentes momentos. Onde X1 é a interface do filme ativo com o ar.

Figura 14 - variação da concentração de oxigênio dentro do filme ativo com base na primeira proposta prevista pela literatura. Onde X1 , X2 , X , X34, X5 são pontos específicos dentro da camada ativa.



Fonte: Próprio autor.

Ao longo da camada, foi possível observar que não houve diferença de concentração. Ou seja, não há variação no espaço, apenas no tempo. A análise indica que o que determina a velocidade do processo de captura de O_2 é a reação na interface, pois a difusão na camada é rápida. Para um determinado valor de tempo, a concentração é uniforme em toda a camada. Por exemplo, no tempo igual a 0, em qualquer região da camada, a concentração é a mesma; com o passar do tempo, a concentração de oxigênio é a mesma em qualquer região da camada ativa.

O modelo proposto por Di Maio et al. (2017) não se ajusta bem à discretização do filme de apenas uma camada ativa e, como sugestão de melhoria, foram propostas alterações na modelagem. Com a intenção de reduzir ainda mais o desvio padrão, os parâmetros foram estimados para uma cinética de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pelo quadrado da concentração de sequestrante. Na Tabela 12, são apresentados os valores dos

parâmetros k_b , D_m e D_r que foram estimados pela solução do problema de otimização para minimizar a soma dos erros quadrados da equação (33).

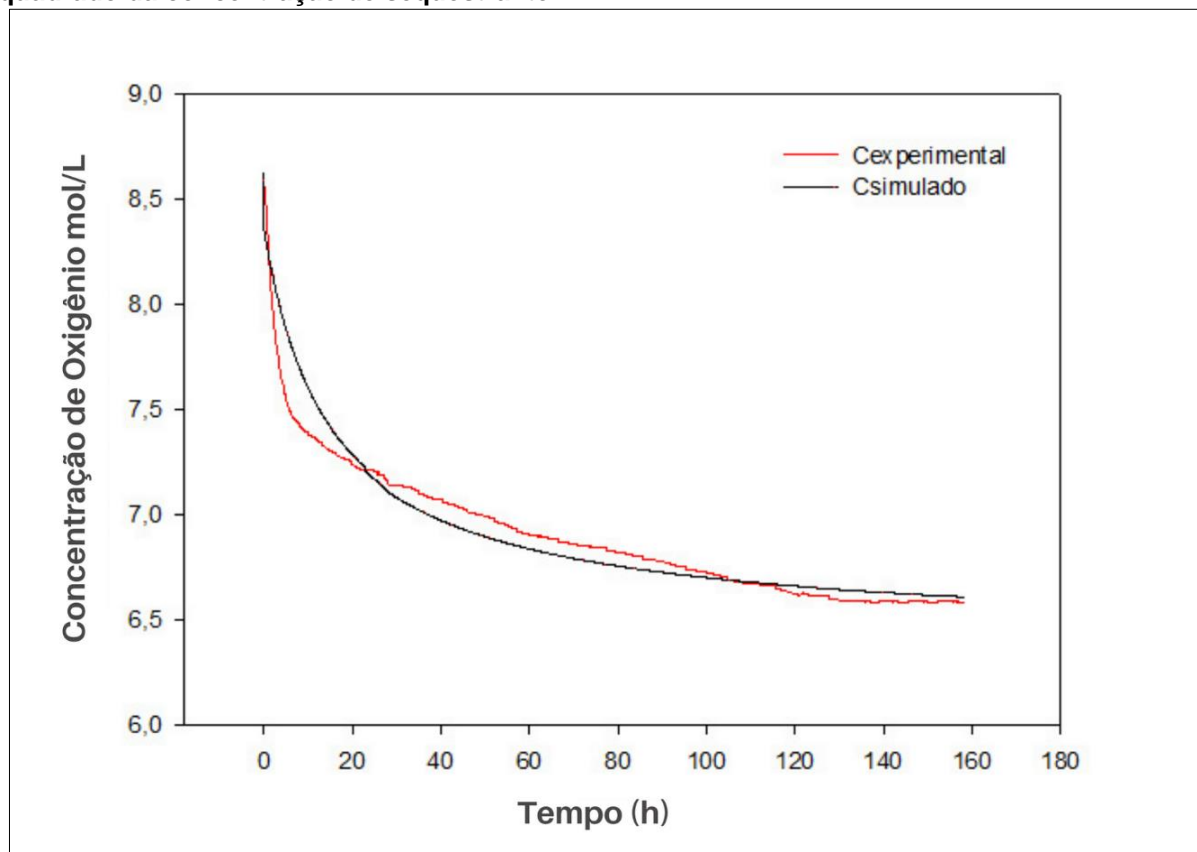
Tabela 12 - Parâmetros estimados para calcular a segunda proposta de cinética de reação.

| Descrição | Parâmetro | Valor | Unidade |
|--|-----------|------------------------|----------------------------|
| Coeficiente de solubilidade | S | 2,6028 | cm /cm /bar ³³ |
| Coeficiente de difusão de oxigênio da camada ativa | D_r | $9,907 \times 10^{-9}$ | cm ² /s |
| Constante da taxa de reação | k_b | 12,82 | cm ³ / (mol. s) |

Fonte: Próprio autor.

A segunda estratégia proposta para o modelo cinético apresenta melhores resultados. Com as mesmas condições operacionais usadas na primeira proposta, o gráfico da Figura 15 apresentou uma melhora considerável. Ele resultou em uma diferença mínima de $erro = 15.69$ entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo.

Figura 15 - Simulação do perfil de concentração de oxigênio em 160h do filme de monocamada ativa A com a cinética de reação proporcional ao produto da concentração de oxigênio pelo quadrado da concentração de sequestrante.

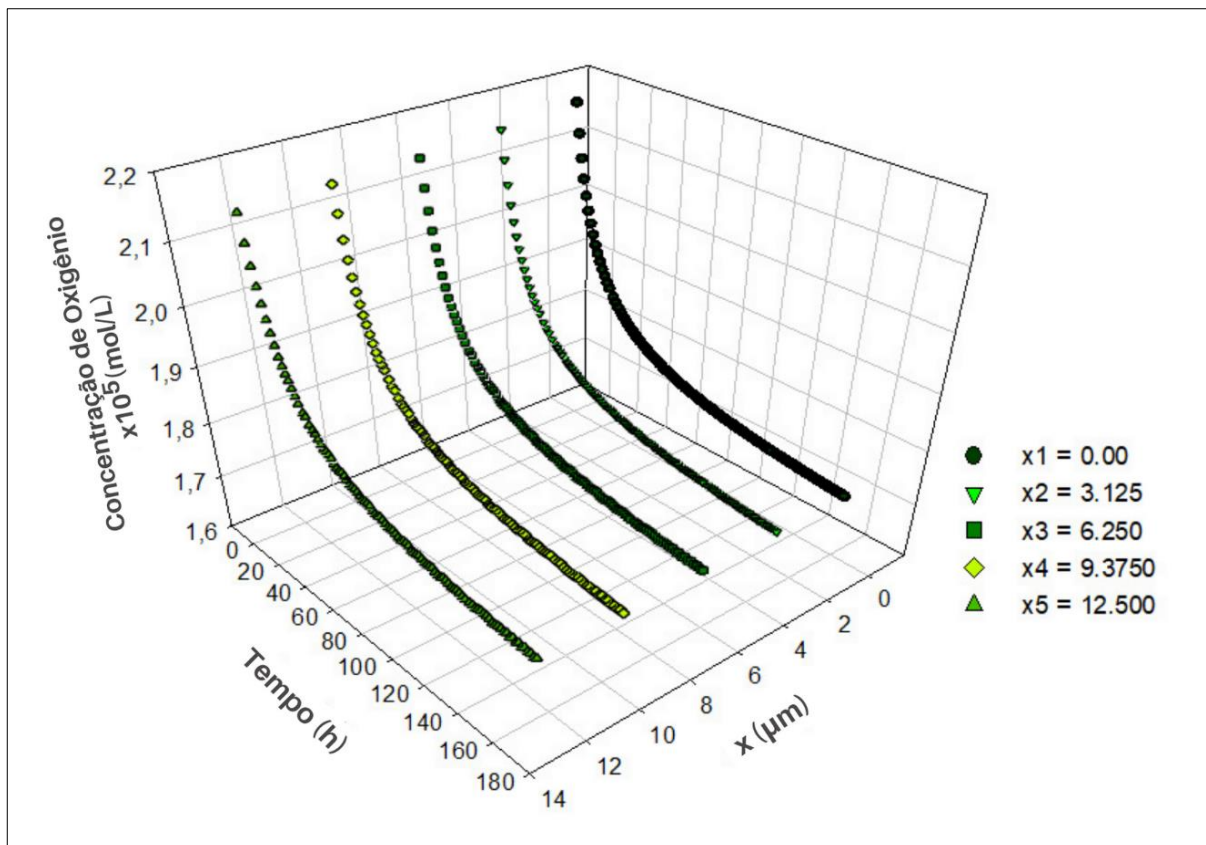


Fonte: Próprio autor.

A análise das figuras 13 e 15, juntamente com os valores dos erros obtidos, mostra que a segunda estratégia desenvolvida apresentou uma diminuição significativa no desvio, cerca de 76%, quando comparada ao valor obtido na primeira proposta da cinética da reação. Esses resultados indicam que essas correlações tiveram notável adequação do modelo aos dados experimentais de variação da concentração de oxigênio em um filme de monocamada ativa.

Tomando os resultados simulados como ponto de partida, a Figura 16 mostra a variação de oxigênio que se difunde no filme de monocamada ativa em diferentes momentos. Resultados baseados na segunda estratégia proposta.

Figura 16 - Variação da concentração de oxigênio dentro do filme ativo com base na segunda estratégia proposta. Em que X1, X2, X3, X4 e X5 são pontos específicos dentro da camada ativa.



Fonte: Próprio autor.

Foi possível observar que o comportamento da absorção de oxigênio ao longo da camada ativa para ambas as estratégias é semelhante.

A suposição de que a taxa de reação é bem descrita pelo produto da concentração de oxigênio e o quadrado da concentração do sequestrador é

consistente. Essa estratégia é confirmada como o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais.

6. CONCLUSÕES

Uma embalagem pode ser denominada ativa quando desempenha algum papel desejado na preservação de alimentos além de fornecer uma barreira inerte às condições externas. O PET com a adição de sequestrante de oxigênio otimiza o desempenho de barreira ao oxigênio visando a qualidade dos alimentos sensíveis ao gás. O presente estudo trata de uma otimização no desempenho de barreira ao oxigênio em filme multicamada ativo a base de PET usando como ponto de partida as informações de Di Maio et. al (2017). Foram feitos balanços de massa para ajuste dos seguintes parâmetros coeficientes de difusão das camadas inerte e ativa, D_m e D_r , respectivamente, e a taxa de reação k_b . E por fim, para minimizar as diferenças entre a concentração de oxigênio do ar dada pelo modelo original e a concentração de oxigênio do ar experimental a partir dos dados publicados em Apicella et.al (2018b).

As análises de consistências mostraram que a otimização dos parâmetros foi necessária para estreitar a similaridade entre valores experimentais e preditos pelo modelo. O somatório de erro ao quadrado foi de $erro = 1,7424 \times 10^{-4}$, uma diferença mínima entres os valores, validando o modelo matemático desenvolvido.

. Resultados preliminares foram comparados com exemplos experimentais da segunda bibliografia, Apicella et. al (2018b), e sua avaliação implica-se que, o algoritmo numérico desenvolvido possui potencial para ser usado como uma ferramenta útil no aprimoramento de projetos e análise de desempenho da barreira ao oxigênio. Concluindo-se que tanto a espessura da camada inerte quanto a camada ativa, influenciam a evolução do fenômeno de eliminação de oxigênio.

O objetivo de validar o modelo matemático para o filme somente com camada ativa foi alcançado. A taxa de reação é bem descrita pela segunda estratégia proposta - produto da concentração de oxigênio pelo quadrado da concentração de sequestrante – que apresentou uma diferença mínima de 15,69 entre os valores experimentais e preditos pelos autores de Di Mai et al (2017). Essa estratégia é confirmada como o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais com uma

redução significativa de 76% quando comparado ao valor obtido para a cinética de reação proposta pelos autores em Di Maio et. al (2017) que obteve desvio de 65,2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APICELLA, A.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; INCARNATO, L.. **Oxygen absorption data of multilayer oxygen scavenger-polyester films with different layouts**. Data in Brief, v. 19, p. 1530–1536, 2018a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dib.2018.06.024>>.

APICELLA, A.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; INCARNATO, L. **Transport properties of multilayer active PET films with different layers configuration**. Reactive and Functional Polymers, v. 127, n. March, p. 29–37, 2018b.

BASTANTE, C. C.; CRAN, M. J.; CARDOSO, L. C.; SERRANO, C. M.; BIGGER, S. W.. **Mass Transfer and Optical Properties of Active PET/PP Food-Grade Films Impregnated with Olive Leaf Extract**. Polymers, v. 14, n. 1, p. 84, 2022.

BEDANE, T. F.; DI MAIO, L.; SCARFATO, P.; INCARNATO, L.; MARRA, F. **Modeling and sensitivity analysis of mass transfer in active multilayer polymeric film for food applications**. AIP Conference Proceedings, v. 1695, 2015.

BONDON, A.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A.. **Experimental investigation of a new type of interfacial instability in a reactive coextrusion process**. Polymer Engineering and Science, v. 55, n. 11, p. 2542–2552, 2015.

COLES, R. ; MCDOWELL, D.; KIRWAN, M.J. **Food Packaging Technology**. Sibling Relationships. First publ ed. London: Blackwell Publishing Ltd, 2003. p. 174–194.

DA SILVA, P. H.G.; MOREIRA, J.; COSTA, A. O. S.; COSTA Jr, E.F. **Numerical analysis of the thermal profile inside the wall of a rotary cement kiln**. Ceramica, v. 66, n. 380, p. 496–506, 2020.

DI MAIO, L.; SCARFATO, P.; GALDI, M. R.; INCARNATO, L. **Development and oxygen scavenging performance of three-layer active PET films for food packaging**. Journal of Applied Polymer Science, v. 132, n. 7, p. 1–10, 2014.

DI MAIO, L.; MARRA, F.; BEDANE, T. F.; INCARNATO, L.; SAGUY, S. **Oxygen transfer in co-extruded multilayer active films for food packaging**. AIChE Journal, v. 63, n. 11, p. 5215–5221, 2017.

GALDI, M. R.; INCARNATO, L. **Production and characterization of active transparent PET films for oxygen sensitive foods packaging**. AIP Conference Proceedings, v. 1255, p. 199–201, 2010.

GALDI, M. R.; INCARNATO, L.. **Influence of Composition on Structure and Barrier Properties of Active PET Films for Food Packaging Applications**. Packaging Technology and Science, v. 24, n. 2, p. 89–102, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pts.917>>.

GIACINTI BASCHETTI, M.; MINELLI, M. **Test methods for the characterization of gas and vapor permeability in polymers for food packaging application: A**

review. *Polymer Testing*, v. 89, n. February, p. 106606, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106606>>.

JANCZAK, K.; HRYNKIEWICZ, K.; ZNAJEWSKA, Z.; DABROWSKA, G. **Use of rhizosphere microorganisms in the biodegradation of PLA and PET polymers in compost soil.** *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 130, n. April, p. 65–75, 2018.

MAURYA, A.; BHATTACHARYA, A.; KHARE, S. K. **Enzymatic Remediation of Polyethylene Terephthalate (PET)–Based Polymers for Effective Management of Plastic Wastes: An Overview.** *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 8, n. November, p. 1–13, 2020.

MUELLER, C.; TOPOLKARAEV, V.; SOERENS, D.; HILTNER, A.; BAER, E. **Breathable polymer films produced by the microlayer coextrusion process.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, n. 4, p. 816–828, 2000.

MUTHURAJ, R.; MEKONNEN, T. **Recent progress in carbon dioxide (CO₂) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends.** *Polymer*, v. 145, p. 348–373, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.078>>.

NISTICÒ, Roberto. **Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry.** *Polymer Testing*, v. 90, n. April, 2020.

RHODES, Christopher J. **Plastic pollution and potential solutions.** *Science progress*, v. 101, n. 3, p. 207–260, 2018.

ROBERTSON, Gordon L. **Food Packaging: Principles and Practice.** Third Edit ed. [S.l.]: Taylor & Francis Group, LLC, 2013.

SCARFATO, P.; AVALLONE, E.; GALDI, M. R.; DI MAIO, L.; INCARNATO, L. **Preparation, Characterization, and Oxygen Scavenging Capacity of Biodegradable α-Tocopherol/PLA Microparticles for Active Food Packaging Applications.** *Polymer Composites*, v. 38, n. 5, p. 981–986, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pc.23661>>.

YILDIRIM, S.; ROCKER, B.; PETTERSON, M. K.; NILSEN-NYGAARD, J.; AYHAN, Z.; RUTKAITE, R.; RADUSIN, T.; SUMINSKA, P.; BEGONYA, M.; COMA, V. **Active Packaging Applications for Food.** *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. v. 17, n. 1, p. 165–199, 2018.

ZHU, Y.; BIRONEAU, A.; RESTAGNO, F.; SOLLOGOUB, C.; MIQUELARD-GARNIER, G. **Kinetics of thin polymer film rupture: Model experiments for a better understanding of layer breakups in the multilayer coextrusion process.** *Polymer*, v. 90, p. 156–164, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.005>>.