

PROPRIEDADES DE BARREIRA DE EMBALAGENS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS

ENOS I. SUGA¹; CLAIRE I. G. L. SARANTÓPOULOS²; JOSÉ W. CARVALHO³

N° 0801028

Resumo

Estudou-se o efeito da aplicação de agentes compatibilizantes nas propriedades de 2 nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade com vermiculita. Para tanto, utilizaram-se 3 tipos de quaternários de amônia para aumentar hidrofobicidade das nanopartículas e uma das resina grafitizada com anidrido maleico. As permeabilidades aumentaram ao se adicionar o compósito sem tratamento organofílico, mas tenderam a diminuir com a adição de compatibilizantes. Não se verificou melhorias na barreira ao oxigênio, mas a permeabilidade ao vapor d'água foi reduzida em 9 a 21% com a utilização de aminas e anidrido maleico. As propriedades ópticas foram prejudicadas para a aplicação em embalagens transparentes.

Abstract

In this work it was studied the effect of compatibilizers on barrier properties of two nanocomposites based on a polyolefin matrix and vermiculite. Two ways were used to improve the interactions polymer/clay: 3 quaternary ammonium ions were used to modify the vermiculite and maleic anhydride-grafted polyethylene was introduced as interfacial agent. The permeability increased with the clay addition without any modification, but was reduced with organophilic treatment and compatibilizers. It was not verified any improvement on oxygen barrier but the water vapor transmission rate was reduced with addition of quaternary ammonium ions and maleic anhydride-grafted polyethylene, around 9 to 21%. Optical properties were lost for applications in transparent packages.

Introdução

1. BOLSISTA PIBIC/CNPq: Graduação em Engenharia de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas-SP, ✉ enos.suga@gmail.com
2. ORIENTADOR: Pesquisador, CETEA/ITAL, Campinas-SP
3. COLABORADOR: Leader, P&D, Dow

A incorporação de nanopartículas aos polímeros para embalagem visa melhorar as propriedades mecânicas e de barreira do material. A melhoria de barreira está associada à dispersão homogênea do material inorgânico na matriz polimérica, observada, preferencialmente, em camadas (intercalação) ou em partículas individuais (esfoliação), que promoverão a multiplicação dos obstáculos à passagem do permeante, fazendo um caminho tortuoso, retardando a permeação.

Os nanocompósitos podem diminuir a taxa de permeabilidade a gases e vapor d'água da resina base em pelo menos 10%, dependendo do tipo e concentração da argila organofílica (Bagrodia et al, 2003-2). Para a permeabilidade ao oxigênio, pode haver um decréscimo de até 85% na permeação de poliamidas (Brulé & Flat, 2006). Nazarenko et al (2007) também verificaram o uma redução da permeabilidade de poliestireno em 8%, com a adição de 3% de montimorilonita sódica associada a um agente compatibilizador. Jacquelot et al (2005) verificaram para polietileno de baixa densidade grafitizado com anidrido maleico, uma redução de 9,5% no coeficiente de permeabilidade ao oxigênio quando adicionou polietileno de alta densidade grafitizado com anidrido maleico como compatibilizador com a montimorilonita organofílica.

A incorporação de nanopartículas polares, como as argilas, aos polímeros apolares como as poliolefinas, exige a ação de agentes de interface, que se ligam à superfície da argila e interagem com a resina, formando um sistema miscível. Os quaternários de amônia são exemplos de agentes que conseguem reduzir a energia superficial da argila por troca iônica. Assim, obtém-se uma argila modificada, organofílica, que pode ser incorporada à matriz polimérica durante a polimerização ou por *melting compounding*. Outro recurso para melhorar a dispersão da argila no polímero é a modificação (gratificação) da poliolefina com anidrido maleico, visando torná-la mais polar, favorecendo a miscibilidade. O objetivo deste trabalho foi analisar o efeito da aplicação de agentes compatibilizantes nas propriedades de barreira de filmes de polietileno com nanocompósitos.

Materiais e Métodos

Foram analisados filmes poliolefinicos à base de polietileno linear de baixa densidade, aos quais se adicionou argila (vermiculita) e agentes compatibilizantes. Os filmes foram classificados em 2 séries: série **LLDPE** - resina de polietileno linear de baixa densidade, tipo

Dowlex 2045; e série **MAPE** - resina de polietileno linear de baixa densidade grafitizado com anidrido maleico, tipo Amplify 214. A argila utilizada foi a vermiculita do tipo mícron, da Eucatex Química e Mineral Ltda, na concentração de 3%. Os esfoliantes ou compatibilizantes utilizados foram as seguinte aminas: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (01) – Dodigen 2808 (Clariant); cloreto de trimetil benzil amônio (02) - Bactogen CTBA (Tematiz Quím. Ind.); e cloreto de cetil propil dimetil (07) - Aetty CT-50 (Capuani). Para cada série foram geradas 5 amostras: filme de resina base (LLDPE 2045B e GR214); filme com a resina base mais argila (LLPE AM BCO e MAPE AM BCO); filme com a resina base mais argila mais esfoliantes (LLPE AM 01, LLPE AM 02, LLPE AM 07, MAPE AM 01, MAPE AM 02 e MAPE AM 07 para as aminas AM 01, 02 e 07 das séries LLDPE e MAPE, respectivamente).

A espessura total dos filmes foi determinada com micrômetro de ponta plana, marca Starrett, resolução de 1 μ m, segundo a norma ASTM D374-99, em 60 medições de cada material. A transmitância dos filmes LLDPE e MAPE foi determinada em espectrofotômetro UV/visível, marca SPECORD, modelo 210, em triplicata para cada material. A taxa de permeabilidade ao oxigênio- TPO₂ dos filmes LLDPE E MAPE foi determinada em 4 corpos-de-prova, por método coulométrico, segundo a norma ASTM D 3985-05, em equipamento OXTRAN, modelo 2/20, da MOCON, com sensor coulométrico, operando com oxigênio puro como gás permeante à 23°C, a seco, em uma área efetiva de permeação de 50cm². A taxa de permeabilidade ao vapor de água- TPVA foi determinada em equipamento com sensor infravermelho PERMATRAN, modelo W 3/31, da MOCON, a 38°C/100%UR, segundo a norma ASTM F1249–05 em 4 corpos-de-prova para a série LLDPE e duplicata para a série MAPE. Aplicou-se um fator de correção linear para o gradiente de pressão de vapor (x 0,9), expressando os resultados a 38°C/90%UR. Todas as metodologias são descritas por Sarantópoulos et al., 2002.

Resultados e Discussão

Devido ao processo de produção dos filmes em prensas manuais, as amostras apresentaram grande variação de espessura (TABELA 1). Contudo, as regiões mais discrepantes não foram consideradas nas análises.

Os espectros de transmissão de luz das séries LLDPE e MAPE são apresentados na FIGURA 1. A adição da vermiculita diminuiu a transparência dos filmes, sendo visível pontos escuros no

material, evidenciando pouca dispersão do mineral no polímero. A adição das aminas, em ambas as séries, diminuiu ainda mais a transparência dos filmes, que ficaram amarelados, sem diferenças marcantes entre as aminas, tanto no espectro UV como visível.

TABELA 1. Espessura dos filmes.

Espessura (μm)			
LLDPE		MAPE	
Código	Média	Código	Média
LLDPE 2045B	315,78	GR 214	322,17
LLPE AM BCO	290,22	MAPE AM BCO	284,7
LLPE AM 01	285,4	MAPE AM 01	314,72
LLPE AM 02	306,41	MAPE AM 02	298,08
LLPE AM 07	282,62	MAPE AM 07	307,4

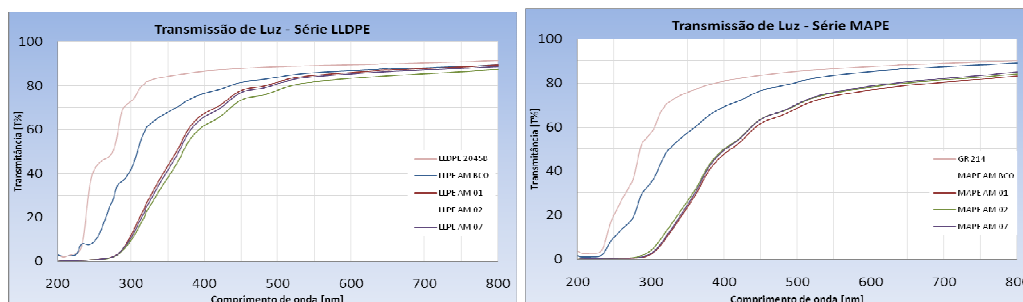


FIGURA 1. Transmissão de luz UV/ visível dos filmes das séries LLDPE e MAPE.

A adição de vermiculita (compósito convencional) ao polímero base das as séries LLDPE e MAPE, aumentou a TPO_2 , possivelmente devido ao aumento do volume livre entre as macromoléculas do polímero (FIGURA 2). Provavelmente não se obteve um nanocompósito. As micropartículas podem aumentar a solubilidade dos gases e assim aumentar a permeabilidade. Se houvesse a esfoliação e/ou intercalação do mineral em grau significativo, a difusibilidade seria reduzida pela formação de caminhos tortuosos, reduzindo a permeabilidade. Na série LLDPE, a adição de aminas à argila aumentou ainda mais a TPO_2 , não favorecendo a formação de nanocompósitos. A variabilidade dos resultados de TPO_2 com a adição das aminas 02 e 07 foi maior que nos demais tratamentos, indicando a baixa consistência do processo de incorporação destes agentes. Na série MAPE, não se verificou o efeito de redução de permeabilidade, em relação à resina base, frente à adição de um agente compatibilizante associado à adição de aminas na vermiculita. Contudo, as taxas de permeabilidade foram muito menores que na série LLDPE, ou seja, a polarização da matriz polimérica favoreceu a dispersão da argila, mas não em grau suficiente para formação de nanocompósitos.

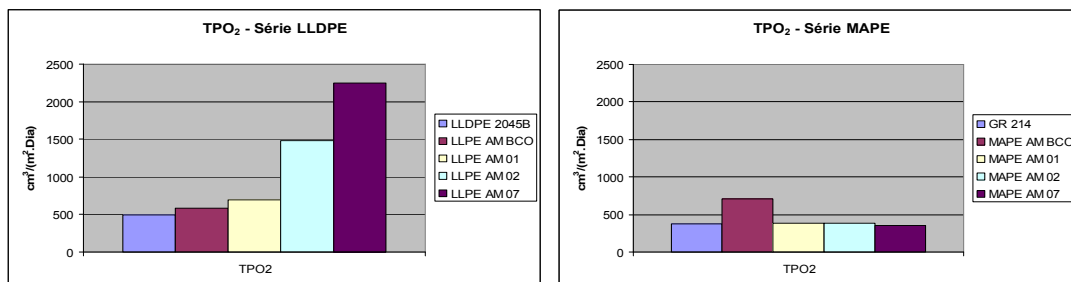


FIGURA 2. TPO₂ a 23°C e 1 atm, dos filmes da série LLDPE e MAPE.

A FIGURA 3 apresenta os resultados de TPVA. A adição de vermiculita ao polímero base (compósito convencional) das três séries aumentou a TPVA, de maneira similar ao efeito verificado sobre a TPO₂. Já na série LLDPE, a adição da amina 07 reduziu a TPVA em 21%, comparativamente à resina base. A adição das aminas 01 e 02 não teve efeito sobre a redução da TPVA. Na série MAPE, a adição do anidrido maleico e das aminas 01, 02 e 07 reduziram a TPVA dos filmes em relação à resina base em 19, 13 e 9%, respectivamente, com provável efeito sobre a dispersão da argila.

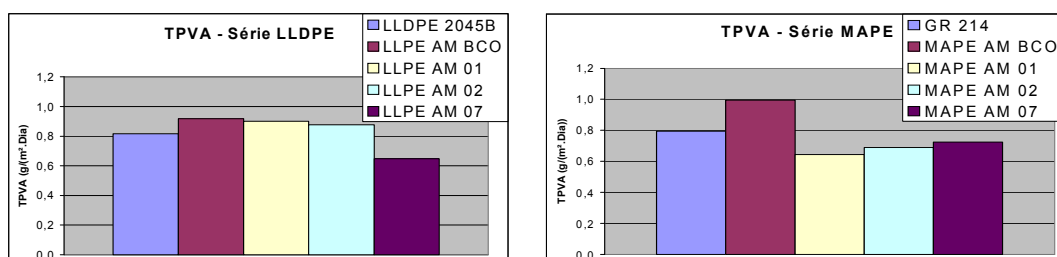


FIGURA 3. TPVA a 38°C e 90%UR das séries BK, LLDPE e MAPE.

Conclusão

O polietileno de baixa densidade é um material que apresenta alta taxa de permeabilidade ao oxigênio e neste trabalho não foi possível reduzir a permeação a gás via adição de vermiculita e agentes compatibilizantes, na tentativa de gerar um nanocompósito. Por outro lado, as poliolefinas apresentam boa barreira ao vapor d'água e esta propriedade foi melhorada em nanocompósitos. Verificou-se na série LLDPE que a adição de vermiculita modificada com a amina 07 reduziu a TPVA em 21%, comparativamente à resina base. A incorporação de anidrido maleico ao polietileno linear de baixa densidade associado à adição vermiculita

modificada com diferentes amins levou à redução na TPVA destes filmes em relação à resina base na ordem de 9 a 19%.

As características de transparência ou transmissão de luz dos materiais ainda são um problema do ponto de vista de aplicação em embalagem, quando se exige transparência para visualização do produto, pois os materiais ficaram amarelados.

Os resultados deste trabalho ressaltam a influência do tipo e da intensidade de modificação no material resultante da adição de compatibilizantes em nanocompósitos e mostram a importância de se avaliar a intensidade de alterações morfológicas no compósito, com base nas interações argila/ compatibilizante e matriz polimérica/ compatibilizante, para se entender as alterações nas propriedades de barreira.

Referências Bibliográficas

BAGRODIA, S.; et al; US Patent 6,586,500; "Polymer nanocomposite comprising a matrix polymer and a layered clay material having an improved level of extractable material", 2003-2.

BRULÉ B.; Flat J.-J.; High Barrier Polyamide/Polyolefin/Organoclay Nanocomposites. Macromolecular Symposia. Volume 233, Issue 1, p 210-216, 2006.

JACQUELOT E.; ESPUCHE E.; GE´RARD J.-F.; DUCHET J.; MAZABRAUD P.; Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene-Based Nanocomposites. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. Volume 44, Issue 2, p 431-440, 2005.

NAZARENKO S.; MENEGHETTI P.; JULMON P.; OLSONB. G.; QUTUBUDDIN S.; Gas Barrier of Polystyrene Montmorillonite Clay Nanocomposites: Effect of Mineral Layer Aggregation. Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics. Volume 45, Issue 13, p 1733-1753, 2007.

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