

Título de la Tesis: “Desarrollo de películas con propiedades predeterminadas por modificación superficial de poliolefinas”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Grafia, Ana Luisa

Director: Barbosa, Silvia Elena

Resumen

La estrategia industrial actual en el campo de los materiales plásticos de uso masivo (commodities) se enfoca al desarrollo de nuevos productos en función de la necesidad. El mercado de mayor demanda de materiales plásticos es el de envases y es uno de los principales campos de aplicación donde el "enfoque hacia la necesidad" es clave. Particularmente, el mercado de envases de alimentos es el más relevante en volumen y de mucha importancia económica porque cumple un rol fundamental en la conservación de la calidad de los mismos. En tal sentido, la tendencia actual en el desarrollo de los envases es la participación activa del mismo en el mantenimiento o incluso mejora de la calidad del producto envasado. Surgen así conceptos de “envase activo” y “envase inteligente”, dentro de estos, en Argentina el mercado más importante lo constituye el Silo Bolsa, para envasado hermético de granos. Este tipo de envases son flexibles, siendo los materiales plásticos en forma de película los que más se utilizan. Dentro de ellos, el uso de polietileno y polipropileno es mayoritario por su muy buena relación costo/performance/sustentabilidad. Sin embargo, estos materiales, carecen de actividad intrínseca (por ej: antimicrobiana) y a su vez, presentan características superficiales que limitan significativamente sus usos en aplicaciones que requieren propiedades específicas. Son químicamente inertes, no polares, de naturaleza hidrófoba y en general, de baja energía superficial, lo que hace que estos materiales presenten problemas de adhesión, pintado, impresión, coloración, que se resumen en una baja compatibilidad hacia sustratos polares. Para solucionarlo debe modificarse la superficie con una tecnología adecuada que pueda ser utilizada en un mercado masivo de materiales de bajo costo. En tal sentido, la tecnología deberá involucrar un proceso sencillo, de bajo costo que sea sustentable y efectivo. Particularmente, los procesos de modificación que pueden acoplarse inmediatamente post-polimerización y/o puedan incorporarse a sistemas continuos de producción como por ej: a la salida del extrusor o de la sopladora, resultan en una alternativa de especial interés. El objetivo general de esta tesis es el desarrollo de películas con actividad superficial modificada a fin de incluir y/o incrementar propiedades específicas para su uso en envases para alimentos y granos; y sin detrimento de las propiedades iniciales de las mismas. Las propiedades de superficie a mejorar se enfocan en la pintabilidad, la actividad antimicrobiana y en la retención-liberación de aromas. Para llevar a cabo los objetivos propuestos, se seleccionaron dos vías principales de modificación: reacción superficial para injertar moléculas específicas y la inclusión de distintos recubrimientos, con partículas minerales y/o con natamicina (sustancia activa antifúngica). Se trabajó con películas de dos tipos de polietileno, lineal de baja densidad (LLDPE) y de baja densidad (LDPE) y con polipropileno (PP). La reacción superficial seleccionada fue la de injerto de moléculas aromáticas mediante alquilaciones catiónicas de tipo Friedel-Craft, utilizando tricloruro de aluminio como catalizador. Se injertó estireno, ácido salicílico y ácido benzoico. La reacción se llevó a cabo de dos formas distintas, introduciendo la película en una suspensión que contiene la sustancia a injertar y el catalizador, y por atomizado aplicando directamente los reactivos sobre la película ablandada. Las reacciones ocurrieron y fueron exitosas incrementando la pintabilidad de las películas reaccionadas en todos los casos. Las películas se hicieron más hidrofílicas y no perdieron sus propiedades mecánicas ni de barrera. Además los ácidos benzoico y salicílico actúan como muy buen soporte para antifúngicos agregados. La segunda vía de modificación utilizada, es por inclusión de nanopartículas atomizándolas directamente sobre la superficie. Se consiguen recubrimientos homogéneos, bien dispersos y distribuidos, con muy buena adhesión y que actúan como soporte de drogas activas tales como antifúngicos,

Título de la Tesis: “Desarrollo de películas con propiedades predeterminadas por modificación superficial de poliolefinas”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Grafia, Ana Luisa

Director: Barbosa, Silvia Elena

aromas y colorantes. Además cambian la actividad superficial por el carácter intrínseco de las partículas y por la inclusión de micro rugosidad en la misma. La inclusión de natamicina, partícula activa y antifúngica, fue también exitosa tanto por el nivel de recubrimiento conseguido como por la conservación de la actividad de la droga. En todos los casos se mantuvieron las propiedades mecánicas y de barrera de las películas iniciales. Concluyendo, en este trabajo se proponen dos metodologías de modificación de películas poliolefinicas que permiten, según la droga y/o partícula que se use, ajustar y obtener las propiedades superficiales deseadas y sin detrimento de las propiedades mecánicas de base. Estas metodologías son sustentables, particularmente la de atomizado, y pueden ser extendidas a procesos continuos e industriales dado que son sencillas desde el punto de vista operativo, pues involucran modificaciones sobre la película soplada con tratamientos sencillos y de bajo costo. Los objetivos de esta tesis se han alcanzado y los resultados obtenidos demuestran que a partir de ella se originan un amplio abanico de posibilidades de trabajos futuros, algunos de los cuales ya están “en curso”. Es importante destacar que parte de los resultados obtenidos han dado origen al escalado industrial de la metodología y está siendo llevado a cabo en el marco de un proyecto de desarrollo tecnológico conjunto con una empresa multinacional.

Título de la Tesis: “Desarrollo de películas con propiedades predeterminadas por modificación superficial de poliolefinas”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Grafia, Ana Luisa

Director: Barbosa, Silvia Elena

Abstract

Current industrial strategy in the field of commodities plastic materials centres on the development of new products according to “market requirements”. The biggest market for plastic materials is packaging, being the main application area where the focus-on-necessity approach is a key one. Particularly, food packaging is relevant in volume and economic importance fulfilling a main role in food quality conservation. Hence, current tendency in packaging development is centred on keeping and improving the quality of the packed product. Thus, concepts such as “active” and “intelligent” packaging emerge, and in Argentina, the most important market is silobag, the hermetic packaging of grains. This is a kind of flexible packaging being plastic films the most used; mostly polyethylene and polypropylene as they present better cost/performance/sustainability relationship. However, these materials lack intrinsic capacity; e.g., antimicrobial; and present superficial characteristics which limit significantly their use in applications requiring specific properties. They are chemically inert, non-polar, and hydrophobic in nature and in general, they present low superficial energy, thus presenting adhesion, painting, impression, coloration problems which sum up as low compatibility to polar substrates. A way of solving these problems is modifying their surface with appropriate technology that can be used in a low cost material massive market. Such technology should involve a simple, economical, sustainable and effective process. Thus, modification processes which can be added immediately post-polymerization and/or can be incorporated to continuous production systems, such as blow extrusion or cast film extrusion are a special interest alternative. This thesis aims at the development of modified superficial activity films with the objective of including and/or increasing specific properties for the use in food and grain packaging without detriment of their initial properties. Surface properties to be improved are paintability, antimicrobial activity and aroma retention-liberation. To that end, two main modification ways are selected: superficial reaction that allowed for specific molecule insertion and different coating inclusion with mineral particles and/or nantamicyn; i.e. an active antifungal. Two polyethylene (PE) type films were used; linear low density lineal (LLDPE) and low density (LDPE) ones, and polypropylene (PP). The chosen superficial reaction was grafting aromatic molecules through Friedel-Craft cationic using aluminium trichloride as catalyst. Styrene, salicylic acid and benzoic acid were grafted on polyethylene film surface. The reaction was performed in two different ways; namely, in solution, where the grafting substance and the catalyst were dissolved or suspended; and atomized, where the reactive and catalyst were sprayed on the softened surface. The reaction happened and was successful in both cases. As such, antimicrobial activity was included in the films, printability was obtained in all cases, films became more hydrophilic and no mechanical or barrier properties were lost. Moreover, salicylic acid acts as good support for added antifungals. The second modification way used is by nanoparticle inclusion on surface. Homogeneous, well dispersed and distributed coating is obtained, presenting good adhesion and acting as active drug support, such as antifungals, aromas and dye. Besides, superficial activity changes by particle intrinsic character and by the inclusion of micro roughness. Nantamicyn inclusion- active antifungal particle-, was also successful both by the coating level achieved and drug activity preservation. In all cases, initial film mechanical and barrier properties were maintained. Summing up, this work presents two polyolefin film modification methodologies which, depending on active drug or particle to add, allow adjusting and/or obtaining desired surface properties without detriment of base mechanical properties. These methodologies, particularly the atomized one, are sustainable and can be extended to continuous and industrial processes because they are

Título de la Tesis: “Desarrollo de películas con propiedades predeterminadas por modificación superficial de poliolefinas”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Grafia, Ana Luisa

Director: Barbosa, Silvia Elena

include easy processability, low cost as they involve modifications on the blown surface with simple and economical treatments. The aims of this thesis have been met and the obtained results open a wide range of possibilities of future research works, some of which are already in process. It is important to highlight that part of the obtained results have spun at industrial level and they are being developed in the frame of a technology project together with a multinational company.