

Películas con características barrera y antimicrobianas para empaque de alimentos a base de nanocompuestos híbridos PE/Arcilla /Plata.

M.C. Ibarra-Alonso, E. Ramírez-Vargas, S. Sánchez-Valdes, M.L. López-Quintanilla
CIQA, Saltillo, Coahuila, México

Se desarrollaron películas plásticas a base de polietileno (PE) de baja densidad con nanopartículas de arcilla y plata (AgNP) para empaque de alimentos. Se analizó el efecto del uso de un PE injertado con 2-[2-(dimetil amino)-etoxi] etanol (DMAE), como compatibilizante sobre el grado de interacción interfacial de los materiales híbridos. Se preparó un PE injertado con ácido itacónico (PEgIA, Compatibilizante-1) en fundido al cual posteriormente se le injertó un amino-alcohol (Dimetil amino etoxi-etanol, PEgDMAE, Compatibilizante-2). Estos compatibilizantes se hicieron reaccionar mediante ultrasonidos con una solución de AgNO_3 0,04 M y etilenglicol. El hidróxido de amonio se añadió en una proporción de 2:1 molar con respecto al nitrato de plata. La síntesis y deposición de AgNP se llevó a cabo sobre la nanoarcilla (Cloisite I28E) de modo que las partículas de arcilla pudieran servir como soporte para las AgNPs, para luego incorporarse en fundido al PE, formando de esta manera los diferentes nanocompuestos híbridos de PE/arcilla/plata. Se observó que el tipo y concentración de compatibilizante tiene un notable efecto sobre el grado de dispersión de las nanopartículas y por ende en las propiedades finales del nanocompuesto. Todos los nanocompuestos donde se utilizó el PEgDMAE, como compatibilizante, prestaron un mejor desempeño en comparación con el PE sin modificar y con el PEgIA. Estas películas nano-estructuradas presentaron mejores propiedades de barrera al oxígeno y vapor de agua así como un incremento en el porcentaje de inhibición del crecimiento de bacterias y hongos (*E.Coli* y *A.Niger*) lo cual ofrece una nueva opción para la obtención de nanocompuestos híbridos con propiedades mejoradas para su potencial uso como empaque de productos perecederos.

1.-INTRODUCCIÓN

La elaboración de películas plásticas con partículas nano-métricas de arcilla y plata, como materiales multifuncionales, han alcanzado un alto interés, tanto científico como tecnológico, debido principalmente a las propiedades bactericidas y fungicidas, además de buenas propiedades físico-mecánicas como; mejora en sus propiedades de barrera gas [1-4]. Una aplicación importante donde se requiere tanto propiedades de barrera a gases, buen desempeño físico mecánico y propiedades antimicrobianas; es en la industria del empaque, envasado y almacenamiento de alimentos. El PE, es uno de los polímeros más utilizados en la fabricación de película flexible debido a su bajo costo, baja densidad, baja temperatura de fusión, tenacidad, baja absorción de humedad, facilidad de procesamiento y de reciclar [3-12]. El grupo de trabajo ha publicado el uso de poliolefinas injertadas con el 2-[2-(Dimetil amino)-etoxi] etanol (D) [13-14], para obtener nuevos agentes de acoplamiento. Es decir el PE injertado con AI, se modifica químicamente con el amino-alcohol (PEgAID) y así formar un innovador agente de acoplamiento. El agente de acoplamiento PEgAMD, es el resultado de la modificación química del PE injertado con el AM, más la adición del amino alcohol (D). Éstos agentes de acoplamiento (PEgAID y PEgAMD) se han obtenido aprovechando la rápida reactividad de los grupos hidroxilo con los grupos carboxílicos provenientes del AI y de AM [15, 16].

2.-MATERIALES Y MÉTODOS

Las materias primas usadas fueron: Polietileno de Baja Densidad Grado 22004 de PEMEX, con un índice de fluidez de 0.35–0.45g/10 min y con una densidad de 0.9210– 0.9230g/cm³. El PEgAI, se obtuvo en nuestro

laboratorio, mediante mezclado en fundido del PE utilizando ácido itacónico de sigma-aldrich y peróxido de dicumilo (PDC), de sigma-aldrich como iniciador. El PEgAl obtenido contiene 1% en peso de Al. También se utilizó un amino alcohol, DMAE, 2-[2-(dimetil amino)-etoxi] etanol de sigma-aldrich. El Polietileno con injerto de anhídrido maléico (PEgAM), fue adquirido con nombre comercial de Fusabond® E226 de DuPont™, con un índice de fluidez de 1.75 g/10 min y una densidad de 0.93 g/cm³, contiene 0.9% de injerto de AM. El Nitrato de Plata (AgNO₃), se usó como el precursor de plata, de Scientific. Además otros productos químicos como el Hidróxido de Amonio (NH₄OH) y el Etilenglicol (C₂H₆O₂), de sigma-aldrich. La arcilla órgano-modificada con trimetil octadecyl amina que se utilizó fue; Nanomer I28E (Nanocor Inc.).

2.1.-SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN PRESENCIA DE ARCILLA I28E (PLATA-ARCILLA)

La síntesis de las nanopartículas de plata en presencia de la nanoarcilla llamado método plata-arcilla, consiste en realizar la síntesis de las nanopartículas de plata (NPs-Ag), en la nano-arcilla I.28E, se utilizó tetrahidrofurano (THF), con el objetivo de dispersar las nano-arcilla (hincharlas), primero se agitó la arcilla (3 y 5% en peso) en 80 ml de la disolución de THF y etilenglicol a temperatura ambiente durante 3 horas, después del tiempo transcurrido se agregó una suspensión de nitrato de plata, seguido por sonicación, en los primeros 5 minutos de radiación ultrasónica, se adicionó hidróxido de amonio al 24% en una relación de 2:1 molar. El tiempo total de sonicación fue de 2 hrs y la concentración que se utilizó del AgNO₄, fue de 0.04 molar, finalmente se agregó el agente de acoplamiento y se dejó agitar por 2 horas más, formando así los diferentes nanocompuestos híbridos PE/agente de acoplamiento/arcilla/plata. Al final se dejó secar a 66° C para eliminar el exceso de THF. Los nanocompuestos anteriormente obtenidos, se cargan en el Brabender, el tiempo total de mezclado, fue de 10 minutos, a una temperatura de 180° C y una velocidad de tornillo de 50 rpm. En la Tabla 1, se muestra el diseño de experimentos.

Tabla 1. Diseño de Experimentos e identificación de muestras para el método *Plata-Arcilla*.

Método B: CLAVE	PE modificado con:	PEgA. Acoplamiento (% en peso)	I28E (%en peso)	Plata* (% en peso)	PE (% en peso)
1B-AI	Ácido Itacónico (AI)	10	3	0.0017	86.998
2B-AI	Ácido Itacónico (AI)	15	5	0.0017	79.998
3B-AI	Ácido Itacónico (AI)	30	5	0.0039	64.996
1B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	0.0036	86.996
2B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	0.0061	79.993
3B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	0.0113	64.988
1B-AM	Anhídrido Maleico (AM)	10	3	0.0017	86.998
2B-AM	Anhídrido Maleico (AM)	15	5	0.0028	79.997
3B-AM	Anhídrido Maleico (AM)	30	5	0.0036	64.996
1B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	0.0029	86.997
2B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	0.0038	79.996
3B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	0.0066	64.993

* El contenido de plata se obtuvo mediante la técnica de Absorción atómica.

3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- MORFOLOGIA (STEM)

La Figura 1, se muestran la micrografía del PEgAID, utilizando 30% en peso. Se observó que las señales de difracción para nanoarcilla se presentan en ángulos bajos, esto indica una significativa exfoliación de arcilla. También se puede observar en esta micrografía, el aumento de la concentración de las NPs Ag. El método Plata-Arcilla, favoreció compatibilidad de las NPs de Ag aumentando su concentración. La micrografía obtenida del

nanocompuesto, utilizando el PEgAMD se muestra en la Figura 2. Se puede apreciar un efecto similar al observado al utilizar PEgAID, respecto al grado de exfoliación, sin embargo se aprecia mayor número de aglomerados de arcilla o tactoides. Se observa por este método se logró una mayor incorporación de la plata en los compuestos

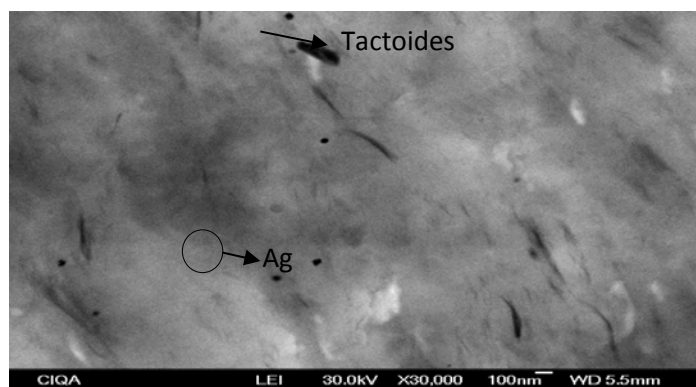


Figura 1. Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3B-AID.

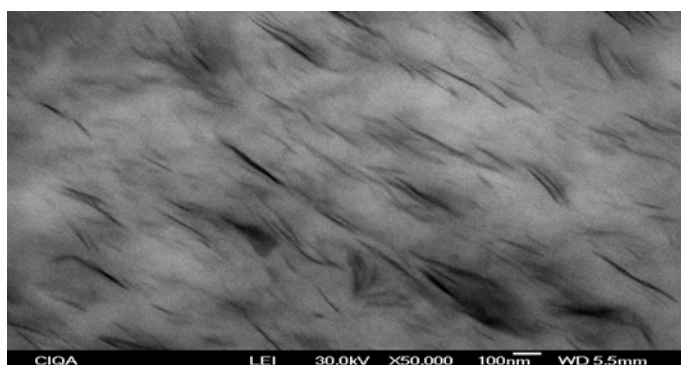


Figura 2. Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3B-AMD.

3.2.-Propiedades de Barrera

3.2.1.-TRANSMISIÓN DE VAPOR DE AGUA

En la Figura 3, los resultados indican que la sola incorporación de arcilla al polietileno le modifica las propiedades de barrera al reducir ligeramente la permeabilidad al vapor de agua y que al incrementar el contenido de arcilla esta disminución es más notoria. Al incorporar el agente a base de PEgAI se presenta solo una ligera disminución en la permeabilidad del vapor de agua. Mientras que al incorporar el agente a base de PEgAID la disminución de la difusión de este gas se hace más notoria. Llegando a reducir la permeabilidad al vapor de agua en un 21% al utilizar la mayor concentración de este agente. Los agentes de acoplamiento a base de anhídrido maléico (AM) presentan un comportamiento similar. Esta disminución en la velocidad de transmisión del vapor de agua al introducir nano-arcillas principalmente exfoliadas es atribuida a la formación de una red de obstáculos por las galerías de la arcilla lo cual dificulta la difusión de los gases a través de la matriz polimérica.

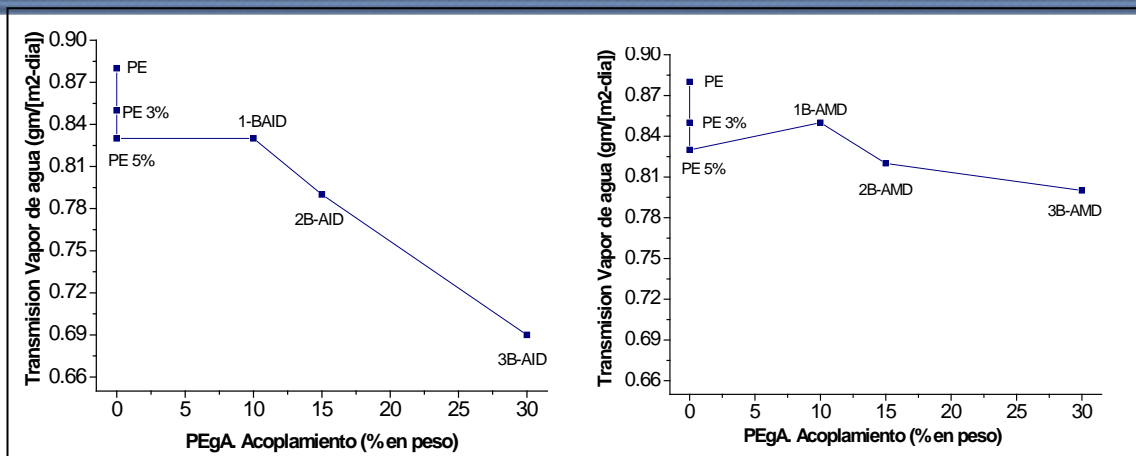


Figura 3. Transmisión al Vapor de de Agua de los diferentes nanocompuestos.

3.2.2.-TRANSMISIÓN AL OXIGENO

La Figura 4, presentan los resultados para los diferentes nanocompuestos con distintos contenidos de agente de acoplamiento. Se observa una disminución en la transmitancia conforme aumentamos el contenido de arcilla, esta disminución es más evidente cuando además aumentamos el agente de acoplamiento a un 30% en peso, esto se debe que al aumentar el contenido del agente de acoplamiento, aumentamos la compatibilidad con la nanoarcilla para el 3B-AID de 203.53 cc/[m²-day] y para el 3B-AMD 213.82 cc/[m²-day].

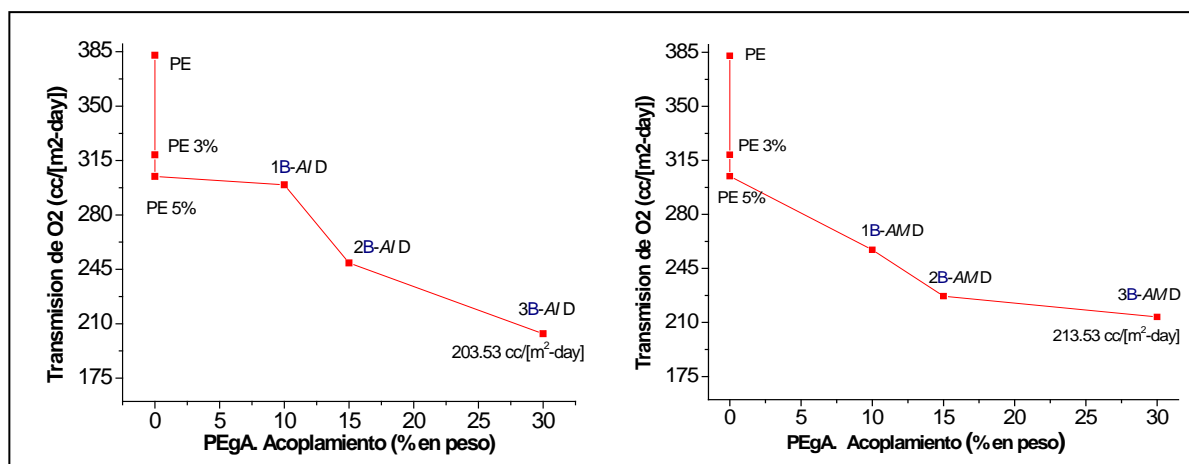


Figura 4. Transmisión del Oxígeno de los diferentes nanocompuestos.

3.4.- ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA FRENTE ASPERGILLUS NIGER Y ESCHERICHIA COLI PARA EL MÉTODO; SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN PRESENCIA DE NANO-ARCILLA I28E (PLATA-ARCILLA).

En la Figura 5a y b, muestran la actividad antimicrobiana frente a Aspergillus niger, donde se observa que a una concentración de 30% de agente, presenta valores de inhibición mayores al 99% así como un valor de actividad antimicrobiana (R), superior a 2, clasificando para la norma industrial japonés anteriormente citada, por lo que el

agente a base de ácido itacónico y amino alcohol, se relaciona directamente con el contenido de plata, siendo el 3B-AID (con 30% en peso agente) el que mayor concentración de plata presenta. Para las concentraciones de 15% en peso el único nanocompuesto que clasifiqué con un valor superior a 2 de actividad antifúngica y 99% de inhibición, fue el 2B-AID. Para los nanocompuestos con concentraciones de 10% en peso de agente de acoplamiento no presentaron actividad antifúngica frente a *Aspergillus Niger*. También se evaluaron éstos nanocompuestos frente a *Escherichia coli*, se observan en los incisos c y d de la Figura 5, los valores se muestran muy por encima de los obtenidos por la evaluación frente al hongo, es decir, concentraciones de 10% en peso de agentes de acoplamiento fueron suficientes para tener una eficiencia en la inhibición y valores de actividad antifúngica mayores a 2. También se observó que el agente de acoplamiento 3B-AID (con 30% en peso del PEG-AID), fue el que mayor inhibición y actividad antifúngica presentó tanto para la bacteria como para el hongo como se muestran en las Figuras 6 y 7.

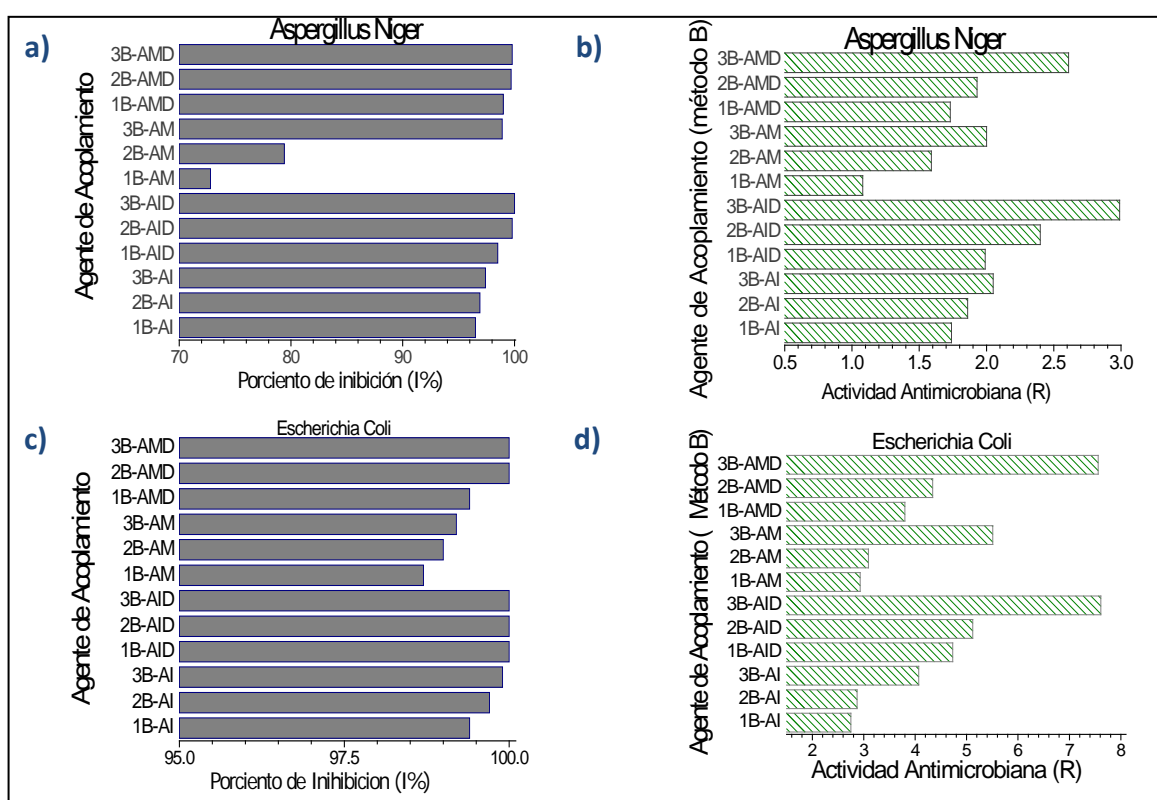


Figura 5. Actividad antimicrobiana frente a *Aspergillus niger* y *Escherichia coli* para el método Plata-Arcilla.

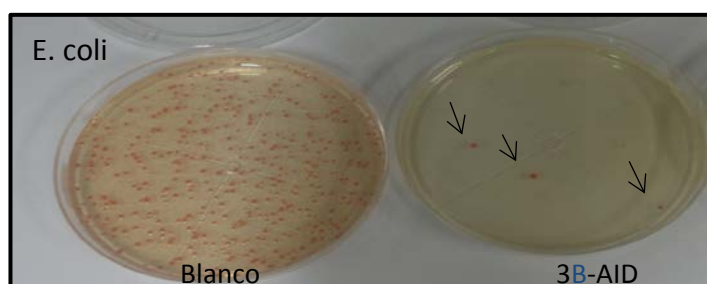


Figura 6. Actividad antimicrobiana frente a *Escherichia coli*.



Figura 7. Actividad antimicrobiana frente a *Aspergillus niger*

4.-CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de nanopartículas de plata y su fijación sobre la superficie de los diferentes agentes de acoplamiento. El nanocompuesto a base de ácido itacónico y amino alcohol (3B-AID), fue el que presentó mejor desempeño antimicrobiano: porcentaje de inhibición (% I) y actividad antimicrobiana (R), tanto para la bacteria *E. Coli*, como el hongo *A. Niger*. Esto se atribuye a que este método de incorporación de plata con el agente a base de ácido itacónico y amino alcohol, alcanza a fijar mayor contenido de plata. El método, representa una ventaja respecto a la liberación prolongada de iones debido a que la plata no está en la superficie si no incrustada en la capa de la arcilla I28E. El buen desempeño de este nanocompuesto se atribuyó a que el método B con el agente PEG-AID fue el más efectivo en fijar un mayor contenido de plata.

AGRADECIMIENTOS

Mi gratitud al Centro de Investigación en Química Aplicada. Al Laboratorio de Caracterización Química, integrado por: Espinosa Alejandro, Rangel Rosario, Ramos Sandra, Ochoa Anabel, Sánchez Marcelina, Solís Irma, Castellanos Fabiola, Ulloa Marcelo, Sánchez José Ángel. También al departamento de Procesos de Transformación de Plásticos, al Cedillo Rodrigo y al Rodríguez Jesús, Zendejo Francisco, López José Luis, Palacios Mario, Herrera Adán, Chávez Fabián, Zertuche Sergio, González Ma. Concepción. Del departamento de Laboratorio Central agradezco a Méndez Ma. Guadalupe, Zamora Josefina, Lozano Myriam, Silvia Rincón y Huerta Blanca. Por último agradezco el apoyo en la búsqueda bibliográfica a Ing. Alvarado Daniel, Peña Juan y de la Peña José Luis. Al Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico proporcionado mediante el Proyecto CONACYT 232753 "Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos".

5.-REFERENCIA

- [1] Manias E, Touny A, et al. *Polymer Mater Sci Eng*; 82. 282-290 (2000).
- [2] Lopez-Quintanilla ML, Sanchez-Valdes S, Ramos-de Valle LF. *Polymer Bull*, 57. 385-389 (2006).
- [3] Garcia-Lopez D, Picazo O, Merino JC, Pastor JM. *Eur Polymer J*; 39. 945-956 (2003).
- [4] Zanetti M, Lomakin S, Camino G. *Macromol Mater Eng*; 1. 279-280 (2000).
- [5] Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, J Cho W, et al. *Polymer*; 42. 9513-9518 (2001).
- [6] Nam PH, Maiti P, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. *Polymer*; 42. 9633-9645 (2001).
- [7] Vande-Velde K, Kiekens P. *Macro-mol Mater Eng*; 286. 237-241 (2001).
- [8] Yazdani-Pedram M, Vega H, Quijada R. *Polymer*; 42. 4751-4756 (2001).
- [9] Cui L, Paul DR. *Polymer*; 48.1632-1652 (2007).
- [10] Lu WW, Macoscko CW, Horron J. *J Polym Sci Part A, Polym Chem*; 43. 4217-4221 (2005).

- [11] Sánchez-Valdés S, Méndez-Nonell J, Medellín-Rodríguez FJ, Ramírez-Vargas E, Martínez-Colunga JG, Ramos de Valle LF, et al. *Polymer Int*; 59:704-710 (2010).
- [12] Chisholm BJ, Moore RB, Barber G. *Macromolecules*, 35. 5508-5509 (2002).
- [13] Parent JS, Liskova A, Resendes R. *Polymer*, 45. 8091-8094 (2004).
- [14] S. Sánchez-Valdés, E. Ramírez-Vargas, M.C. Ibarra-Alonso, L.F. Ramos de Valle, J. Méndez-Nonell. *Composites b*, p. 497-502 (2011).
- [15] Wills M.J.FAVIS B.D., *Polymer*, 48, 1632-1640 (2007).
- [16] Mansor Bin Ahmad, Kamyar Shameli, Wan Md Zin Wan Yunus, Nor Azowa Ibrahim and Majid Darroudi. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(7). 2158-2165 (2010).
- [17] Shameli et al. *International Journal of Nan medicine*, 5, 1067-1077 (2010).
- [18] M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, *Polymer*, 42(10), 4751 (2001).
- [19] Y. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii, B. Jurkowski. 29 October 2002.
- [20] Wypych G. *Handbook of fillers*. 2nd ed. Toronto, Canada: Chem Tech Publishing [Chapter 8] (2000).
- [21] Y. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii and B. Jurkowski. *Journal of Applied Polymer Science*, 89 p. 828–836 (2003).
- [22] M. L. Garcia-Salazar, Estudio del efecto del uso de polietileno funcionalizado con aminas sobre las características morfológicas y físico-mecánicas de nanocompuestos de polietileno. CIQA, Agosto 2008.