

NANOCOMPÓSITOS DE FILMES DE ACETATO DE CELULOSE E CLOISITE 20A

Wilson Alves Ribeiro Neto¹; José Manoel Marconcini²

¹ Bolsista Capes, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP; neto.wr@gmail.com

² Pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

Classificação: Processamento de filmes nanoestruturados para embalagens e conservação de alimentos.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a produção de nanocompósitos de filmes acetato de celulose (AC) e cloisite 20A (CL20A) com melhores propriedades de barreira em relação a matriz polimérica pura. Os filmes foram elaborados com AC, CL20A e acetona e processados utilizando o método casting em placas de petri. As amostras obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de raio x (DRX), espectroscopia na região do infra vermelho (FTIR) e ensaios de permeabilidade ao vapor de água (PVA). As análises de MEV e EDS mostraram boa distribuição e dispersão da nanocarga, o DRX e FTIR comprovaram a presença da CL20A nos filmes e com a amostra AC5A obteve-se o melhor resultado nos ensaios de PVA.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Filmes; Acetato de celulose; Cloisite 20A; Embalagem alimentícia

NANOCOMPOSITES OF CELULOSE ACETATE FILMS AND CLOISITE 20A

Abstract

The objective of this work was the production of nanocomposites of cellulose acetate (AC) and cloisite 20A films (CL20A) with better barrier properties than the pure polymer matrix. The films were made with AC, CL20A and acetone and processed using the casting method in petri dishes. The samples obtained were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and water vapor permeability tests. SEM and EDS analyzes showed good distribution and dispersion of the nanofiller, the XRD and FTIR proved the presence of CL20A in the films and with the AC5A sample the best result was obtained in the PVA assays.

Keywords: Nanocomposites; Films; Cellulose acetate; Cloisite 20A; Food packaging

1 INTRODUÇÃO

A principal função da embalagem alimentícia é manter a qualidade e a segurança dos produtos alimentares durante o armazenamento e o transporte e prolongar a vida útil dos alimentos, evitando fatores ou condições desfavoráveis, contaminantes químicos, oxigênio, umidade, luz. A embalagem deve dificultar o ganho ou a perda de umidade, prevenir a contaminação microbiana e atuar como uma barreira contra a permeação do vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono e outros compostos voláteis (RHIM et al., 2013). Segundo Azeredo (2009) a maioria dos materiais atualmente utilizados para embalagens de alimentos não são degradáveis, gerando problemas ambientais. Vários biopolímeros são estudados para desenvolver materiais para embalagens de alimentos que sejam biodegradáveis deixando menos detritos no meio ambiente. No entanto, o uso de biopolímeros tem sido limitado por causa de suas propriedades mecânicas e de barreira geralmente não satisfatórias, o que pode ser melhorado pela adição de reforços, formando compósitos. Nanocomposites são uma classe de

materiais compósitos que utilizam polímeros na presença de partículas (nanocargas) em que pelo menos uma dimensão das partículas dispersas está na faixa nanométrica (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Na preparação de nanocompósitos poliméricos, tem sido muito investigada a argila montmorilonita (MMT). No entanto, para garantir uma boa compatibilidade entre o polímero e a MMT em compósitos, este silicato é geralmente modificado com sais de amônio quaternário ou fósforo com longas cadeias para produzir argilas modificadas organicamente. Entre os derivados da celulose, o acetato de celulose (AC) é de particular interesse porque é um polímero biodegradável e possui excelente clareza óptica e alta tenacidade, podendo portanto produzir filmes através da técnica “solvent casting” (RODRÍGUEZ et al., 2012). A MMT é o silicato mais utilizado devido à sua ocorrência natural e algumas propriedades excelentes, como alta capacidade de troca de cátions, elevada área superficial e relação de aspecto. A amostra de nanocompósito que mostrou melhores propriedades de barreira foi a AC5A, com 0,831 g-mm/kPa-h-m² de PVA, enquanto todas as outras amostras com valores próximo ao do filme puro de AC.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesse estudo foram o acetato de celulose fornecido pela Rhodia/Solvay com 40% em massa de celulose e peso molecular de 30,0 g/Mol, argila cloisite 20A e acetona P.A. (Synth). Os Nanocompositos foram preparados por meio da técnica de “casting” usando acetona como solvente. Todos os filmes de nanocompositos possuem concentração de AC de 0,05 g/mL, e 1, 3, 5 e 7% de CL20A em relação a % em peso AC. Para as soluções AC/CL20A, uma quantidade predeterminada de argila foi dispersa em 25 mL de acetona a qual manteve-se em contacto por 24h. Posteriormente as dispersões foram misturadas sob agitação constante por mais 24h. Paralelamente, foi preparada uma solução contendo 5,0 g de AC em 75 mL de acetona a qual permaneceu por 24h sob agitação. As suspensões de CL20A/acetona foram sonicadas durante 40 min e depois foram adicionadas a soluções AC/acetona. As soluções resultantes foram agitadas vigorosamente à temperatura ambiente durante 24h e foram vertidas em uma placa de vidro Petri para permitir que o solvente evaporasse gradualmente sob condições ambiente. Depois de 24h os filmes foram retirados das placas utilizando água destilada. As amostras foram chamadas de AC, AC1A, AC3A, AC5A e AC7A para os filmes de AC puro e com adições de 1, 3, 5 e 7% de CL20A respectivamente.

A microscopia eletrônica de varredura e de energia dispersiva (EDS) foram feitas em equipamento JEOL/JSM-6510 com voltagem de 15KV.

As análises de difração de raios x (DRX) foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu K α ($\lambda = 0.1540$ nm) a 30KV e 30mA. A varredura utilizada foi de 1°/min entre 3°-15°.

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada em espectrômetro da Bruker, modelo Vertex-70 em modo ATR a 32 varreduras/s com resolução de 4,0cm⁻¹ e número de onda entre 400-4000 cm⁻¹.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi medida utilizando um método modificado baseado na ASTM E96-80 (LOREVICE et al., 2016).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra a micrografia da amostra AC5A e a dispersão e distribuição (EDS) da CL20A no filme.

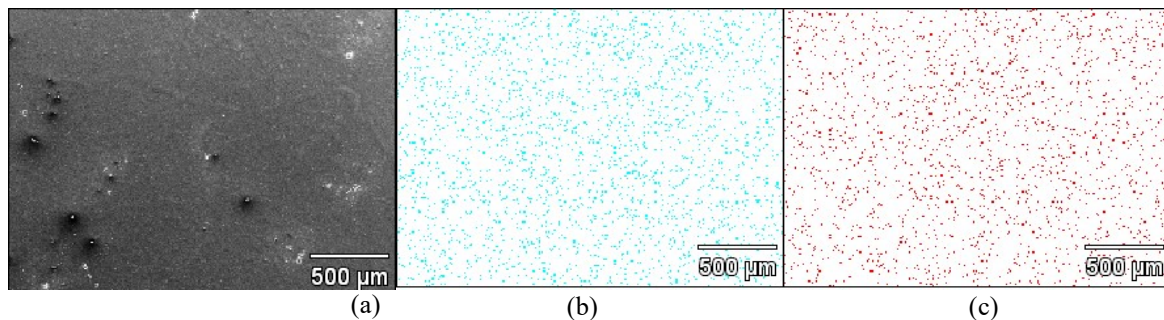


Figura 1. MEV do filme: (a) AC5A; mapeamento por EDS das partículas de Si (b) e Al (c).

Observa-se que as partículas de sílica (Si) e alumínio (Al) presentes na CL20A estão bem dispersas e distribuídas por toda a área do filme, mostrando que o metodologia utilizada para o preparo das amostras foi adequada. Para um ganho de propriedades, a dispersão e distribuição da nanocarga no nanocompósito é de extrema importância.

Segundo Rhim et al. (2013), nenhum nanocompósito é formado se não houver intercalação do polímero nas galerias da argila. A figura 2 mostra os picos de difração das amostras de nanocompósitos assim como do filme puro de AC e da CL20A. O principal pico (d_{001}) da CL20A aparece em $2\theta = 4,04^\circ$, o que corresponde a um espaçamento basal de 2,21 nm. Nas amostras com adições de 3, 5 e 7% de CL20A esse pico está deslocado para ângulos de menor valor, $2\theta = 3,74^\circ$ correspondendo a um $d_{001} = 2,41^\circ$ o que mostra um pequeno aumento do espaçamento basal das galerias mostrando que houve a intercalação do AC com a argila CL20A.

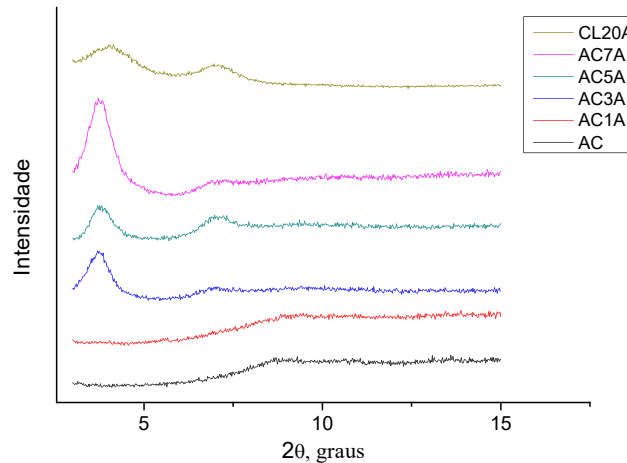


Figura 2. DRX dos nanocompósitos, filme puro de AC e CL20A

Com o espectro de FTIR apresentado na figura 3 pode se notar, dentre as bandas que não se sobrepõem ou estão na mesma região do espectro, duas bandas em 460 cm^{-1} e 520 cm^{-1} que são características da ligação Si-O-Al. Segundo Zhou et al. (2012), são vibrações de deformação e estiramento do Si-O-Al. Confirmando a presença da CL20A nos filmes de AC.

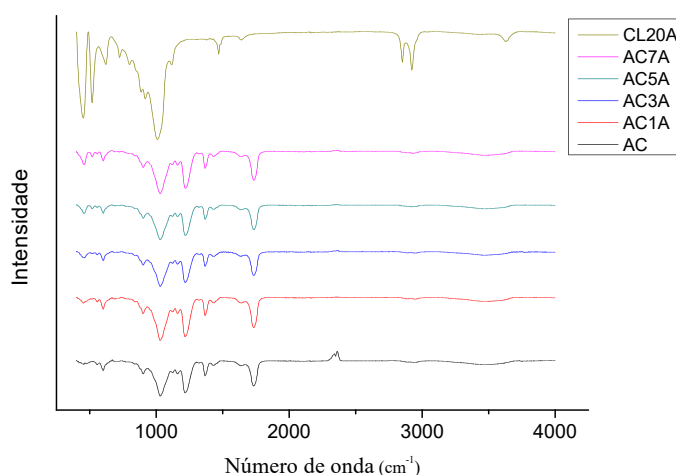


Figura 3. FTIR dos nanocompósitos, filme puro de AC e CL20A

A tabela 1 mostra os resultados dos ensaios de PVA do filmes de AC puro e nanocompósitos.

A adição de nanocargas a uma matriz polimérica dificultam a via de migração de moléculas de água através do filme levando assim a uma diminuição nos valores de PVA.

Tabela 1: Permeabilidade ao Vapor de água

Amostras	PVA (g-mm/kPa-h-m ²)	RH(%)
AC	1,726 ± 0.283 ^a	72,03 ± 3.27 ^a
AC1A	1,400 ± 0.285 ^a	68,29 ± 3.33 ^{ab}
AC3A	1,694 ± 0.621 ^a	65,10 ± 2.54 ^a
AC5A	0,831 ± 0.040 ^a	68,45 ± 1.50 ^b
AC7A	1,479 ± 0.1401 ^b	63,13 ± 0.416 ^b

a,b indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras subscritas indicam valores que não são diferentes ($p > 0,05$)

Dentre as amostras estudadas a AC5A foi a com menor valor na PVA indicando que as adições acima desse valor não se tem uma dispersão e distribuição adequada da CL20A enquanto valores abaixo de 5% não são tão efetivos para tal propósito.

4 CONCLUSÃO

Com os resultados apresentados pode-se concluir que o método de preparação dos nanocompósitos foi adequado, sendo comprovado pelo EDS realizado onde observou-se as partículas de Si e Al com boa dispersão e distribuição. As análises de DRX mostraram que houve a intercalação do polímero na CL20A devido ao aumento do espaçamento basal observado. Com exceção da amostra AC1A o FTIR mostrou a banda característica em 460 e 520 cm⁻¹ o que confirma a presença da CL20A nos filmes. Nos ensaios de PVA, adições acima de 5% de argila não mostraram diferença significativa comparada ao filme de AC puro, assim como adições de 1 e 3% não são suficientes para a melhora nas propriedades de barreira dos filmes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa e a CAPES pelo auxílio fornecido.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-63, 2000.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

LOREVICE, M. V. et al. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films. *Food Hydrocolloids*, v. 52, p. 732-740, 2016.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1629-1652, 2013.

RODRÍGUEZ, F. J. et al. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. *Journal of Food Engineering*, v. 110, p. 262-268, 2012.

ZHOU, C. H. et al. Paper-like composites of cellulose acetate–organo-montmorillonite for removal of hazardous anionic dye in water. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, p. 223-234, 2012.