

## **DESARROLLO DE PELÍCULAS A PARTIR DE NANOCOMPUESTOS POLIPROPILENO/TALCO PARA LIBERACIÓN DE AROMAS**

### **DEVELOPMENT OF FILMS FROM POLYPROPYLENE/TALC NANOCOMPOSITES FOR AROMA RETENTION**

**Constanza Genovese<sup>1</sup>, Yanela Alonso<sup>2</sup>, Luciana Castillo<sup>2</sup>, Silvia Barbosa<sup>2</sup>**

(1) Universidad de Nacional del Sur, Departamento de Ingeniería Química, Av. Alem 1253,  
Bahía Blanca - Argentina

(2) Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Cno. La Carrindanga km. 7, Bahía Blanca - Argentina  
(e-mail: constanzagenovese@hotmail.es)

*Recibido: 23/12/2015 - Evaluado: 04/03/2016 - Aceptado: 28/03/2016*

#### **RESUMEN**

Se estudia la liberación de aceite esencial de limón (aroma modelo) en películas sopladas de nanocompuestos a base de polipropileno (PP) conteniendo 5% p/p de partículas de talco. En tal sentido, se utilizaron tres técnicas independientes y complementarias para estudiar dicho fenómeno físico, tales como: gravimetría, termogravimetría y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. Los resultados obtenidos demostraron que las películas de nanocompuestos liberaron el aceite esencial de manera más lenta y prolongada en comparación con las del PP. Las partículas de talco actuaron como "retén" del aceite esencial por su carácter absorbente. Además, obstaculizaron el pasaje de las moléculas aromáticas a través de la película por la disposición espacial que alcanzan en la matriz polimérica y por el incremento del grado de cristalinidad que inducen en el PP, debido al carácter nucleante de estas partículas.

#### **ABSTRACT**

The release of lemon oil (flavor model) in nanocomposites blown films based on polypropylene (PP) containing 5% w/w of talc particles is studied. In this sense, three independent and complementary techniques were used to study this physical phenomenon, such as: gravimetry, thermogravimetry and infrared spectroscopy with Fourier transform. The results showed that the nanocomposite films released essential oil slower and prolonged compared to PP ones. Talc particles acted as "retention agents" of essential oil because of their absorbent character. Also, they hindered aromatic molecules passage through the film reaching the spatial arrangement in the polymer matrix and the increment in crystallinity degree induced in PP by the nucleating character of these particles.

Palabras clave: poliolefina, rellenos minerales, aceite esencial de limón, difusión

Keywords: polyolefin, mineral fillers, lemon essential oil, diffusion

## INTRODUCCIÓN

Las funciones básicas de los envases tradicionalmente estuvieron asociadas a la protección, contención y seguridad durante el transporte de los mismos. Sin embargo, con la finalidad de cubrir las necesidades de consumidores cada vez más demandantes, otras propiedades adicionales han sido incorporadas a los envases. En tal sentido, en los últimos años las innovaciones en el diseño de envases se han enfocado hacia el desarrollo de nuevas tecnologías que aporten un beneficio complementario a la funcionalidad de los mismos (Ebnesajjad, 2012). Entre estos desarrollos emergentes se encuentran los envases activos e inteligentes (Suppakul *et al.*, 2003). Además de proteger y preservar la calidad del producto durante el almacenamiento y distribución, el envase es uno de los responsables de la absorción y liberación de aromas, siendo éste uno de los factores que definen la aceptabilidad del producto envasado (Nielsen *et al.*, 1992). En tal sentido, la incorporación de aromas en el material de envase puede ser usada con el fin de mejorar esta propiedad sensorial del producto.

Los aceites esenciales son mezclas de compuestos químicos volátiles, no grasos y de gran intensidad aromática; que son biosintetizados por las plantas para su protección contra las enfermedades e insectos depredadores, o para atraer insectos polinizadores (Tramón, 2014). Oportunidades técnicas y comerciales para productos basados en aceites esenciales en agricultura y otras industrias son abordados en trabajos recientes (Isman *et al.*, 2011; Regnault-Roger *et al.*, 2012; Shaaban *et al.*, 2012). Generalmente, se adicionan aceites esenciales naturales o sintéticos como base de fragancias, saborizantes y agentes bioactivos. Sin embargo, se requiere que la liberación del aroma sea en forma controlada y prolongada. En general, su absorción y liberación depende de las propiedades del material de envase y de las moléculas de aroma, como así también de las condiciones externas (Quezada Gallo *et al.*, 1999). Con respecto al polímero, la composición química, rigidez de las cadenas, morfología, polaridad y cristalinidad influyen en este proceso. En tanto que por parte del aroma, las responsables son la composición química, concentración, polaridad de los componentes volátiles y la presencia de otros compuestos químicos. Entre los factores externos, la duración del almacenamiento y humedad relativa pueden afectar la solubilidad de los aromas en el envase.

Los materiales más empleados en el desarrollo de envases activos son las poliolefinas debido a su peso liviano, diversidad de estructuras y diseños, relativo bajo costo y propiedades finales que pueden adaptarse a requerimientos específicos. Sin embargo, existen pocos trabajos que reporten la funcionalidad de envases obtenidos a partir de películas de nanocompuestos particulados en lo que respecta a la desorción de aromas. En tal sentido, la presencia de las nanopartículas retardaría la liberación del agente volátil hacia el producto.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la liberación de aceite esencial de limón como aroma modelo en películas de nanocompuestos polipropileno/talco. Se evaluó la influencia de la presencia de talco sobre la desorción del agente para películas sopladas con 5% p/p de partículas minerales. El proceso de liberación del aroma se estudió utilizando tres técnicas independientes y complementarias como gravimetría, termogravimetría y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

Se emplearon películas de nanocompuestos de base polipropileno conteniendo 5% p/p de partículas de talco, que fueron previamente sopladas a escala banco (ancho plano: 30 cm y espesor promedio: 70  $\mu\text{m}$ ). La muestra de talco, denominada A10, es de origen australiano (Castillo *et al.*, 2011). Como aroma se utilizó aceite esencial de limón proveniente de la provincia de Tucumán (Argentina), obtenido por prensado en frío de limones de la zona. Este aceite contiene 68% de limoneno en su composición (Gañán, 2014).

## Caracterización de las películas

La dispersión y distribución de las partículas de talco en las películas de los nanocompuestos se observó en un microscopio electrónico de barrido LEO Modelo EVO 40xVP. Las superficies de las muestras fueron cubiertas con una capa de oro para poder ser examinadas. El grado de cristalinidad de la matriz en las películas se determinó mediante Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philips PW1710, provisto de un tubo, ánodo de cobre y un detector, operando a 45 kV y 30 mA desde 3 a 60°. Para su cálculo, se determinó la relación entre el área debajo de los picos (sin considerar los correspondientes al talco) y el área total del espectro de las películas.

## Ensayos de liberación del aroma

A partir de las películas sopladas de PP/talco se cortaron probetas rectangulares (1,5 x 3 cm), las cuales se sumergieron en aceite esencial de limón en recipientes cerrados de color caramelo. Las muestras permanecieron inmersas en los recipientes durante 7 días a temperatura ambiente, tiempo en el cual se alcanza la saturación de las mismas (Grafía *et al.*, 2012). Por otra parte, se estudió la liberación del aceite esencial en pastillas de talco puro, previamente prensadas, sobre las cuales se vertieron gotas del óleo hasta alcanzar la saturación.

## Gravimetría

Se registró el peso de las películas y de las pastillas de talco en intervalos de 1 minuto en una balanza digital de alta precisión a temperatura ambiente. Con los datos recolectados se calculó la variación másica del aceite de limón en la película ( $M_t/M_0$ ,  $M_t$ : masa de aceite en el tiempo  $t$ ,  $M_0$ : masa de aceite inicial -saturación-) en cada intervalo de tiempo.

## Termogravimetría

La pérdida de masa en el tiempo de las películas y de las pastillas de talco se determinó mediante una isoterma a temperatura ambiente en una balanza TA Instruments (Discovery Series), haciendo circular una corriente de aire. A partir de estos datos, se calculó la fracción másica de aceite esencial presente en la película.

## Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Los espectros fueron adquiridos en un espectrómetro Nicolet 520-FTIR a través del programa OMNIC 8. Esta técnica pudo emplearse sólo en el caso de las películas debido a que las pastillas de talco son opacas al haz infrarrojo transmitido. Dado que el porcentaje de limoneno en el aceite esencial es alto, se eligió la banda ubicada a  $888\text{ cm}^{-1}$  (deformación del enlace C-H) para estudiar la absorbancia a través del tiempo y así determinar la liberación del aceite esencial. Posteriormente, la fracción másica de limoneno presente en las películas respecto de la inicial se asoció con la relación de absorbancias  $A_t/A_0$ , donde  $A_t$  y  $A_0$  son la absorbancia en el tiempo  $t$  e inicial, respectivamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La liberación de aromas en películas poliméricas semicristalinas está determinada por la presencia de obstáculos que impiden la difusión del agente activo a través de la matriz, como es la barrera física que ejercen los cristales del polímero. En el caso de las películas a partir de nanocompuestos, se suman dos impedimentos adicionales, atribuidos a la presencia de las partículas y a la modificación en la cristalinidad de la matriz en las zonas aledañas a la carga. Por lo tanto, el estudio de la influencia de las mismas sobre la liberación del aroma requiere el análisis de la estructura y morfología de las películas de nanocompuestos. Para ello, se analizó el grado de cristalinidad y la disposición de las partículas de talco en la matriz de polipropileno.

La Tabla 1 presenta los valores del grado de cristalinidad ( $X_c$ ) para las películas formuladas. A partir de la comparación de estos valores, se observa que la presencia de talco incrementa el valor de  $X_c$ , coincidiendo con

los resultados reportados por Ferrage *et al.* (2002) y Castillo *et al.* (2013). En tal sentido, las partículas minerales actúan como agentes nucleantes, induciendo la formación de cristales de polipropileno, detectándose un aumento del 18% en el grado de cristalinidad.

Tabla 1: Grado de cristalinidad ( $X_c$ ) obtenido a partir de XRD para las películas sopladas.

Muestra	$X_c$ (%)
PP	45,9
PP + 5% A10	54,2

Por otra parte, la caracterización morfológica de las películas formuladas complementa el análisis del efecto de las partículas sobre la liberación del aceite esencial. En la Fig. 1 se presentan las micrografías SEM de las superficies de fractura correspondientes a las formulaciones conteniendo 0 y 5% p/p de talco. En la sección transversal de la película de PP se observa una superficie uniforme (Fig. 1a). En cambio, en el caso del nanocompuesto (Fig. 1b), se detecta la presencia de las partículas distribuidas de manera homogénea en la matriz polimérica.

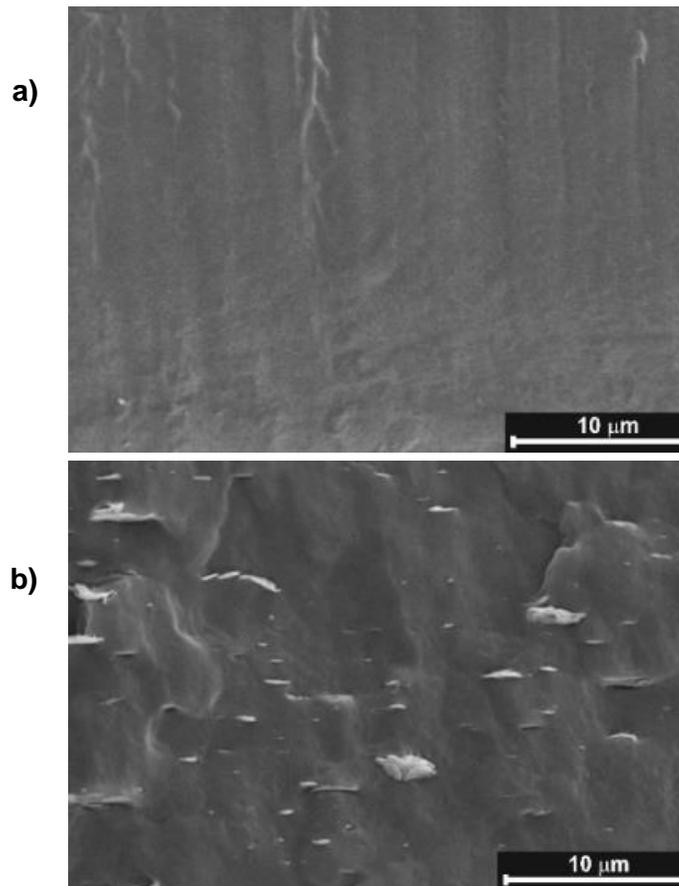


Fig. 1: Micrografías SEM (5000X) de las películas con: a) 0% y b) 5% p/p de talco.

La liberación del aroma se evaluó a partir de ensayos de desorción empleando tres técnicas de caracterización independientes entre sí. La Fig. 2 presenta las curvas correspondientes a la variación másica ( $M_t/M_0$ ) del aceite esencial en las películas en función del tiempo para las formulaciones desarrolladas como así también para las pastillas de talco puro.

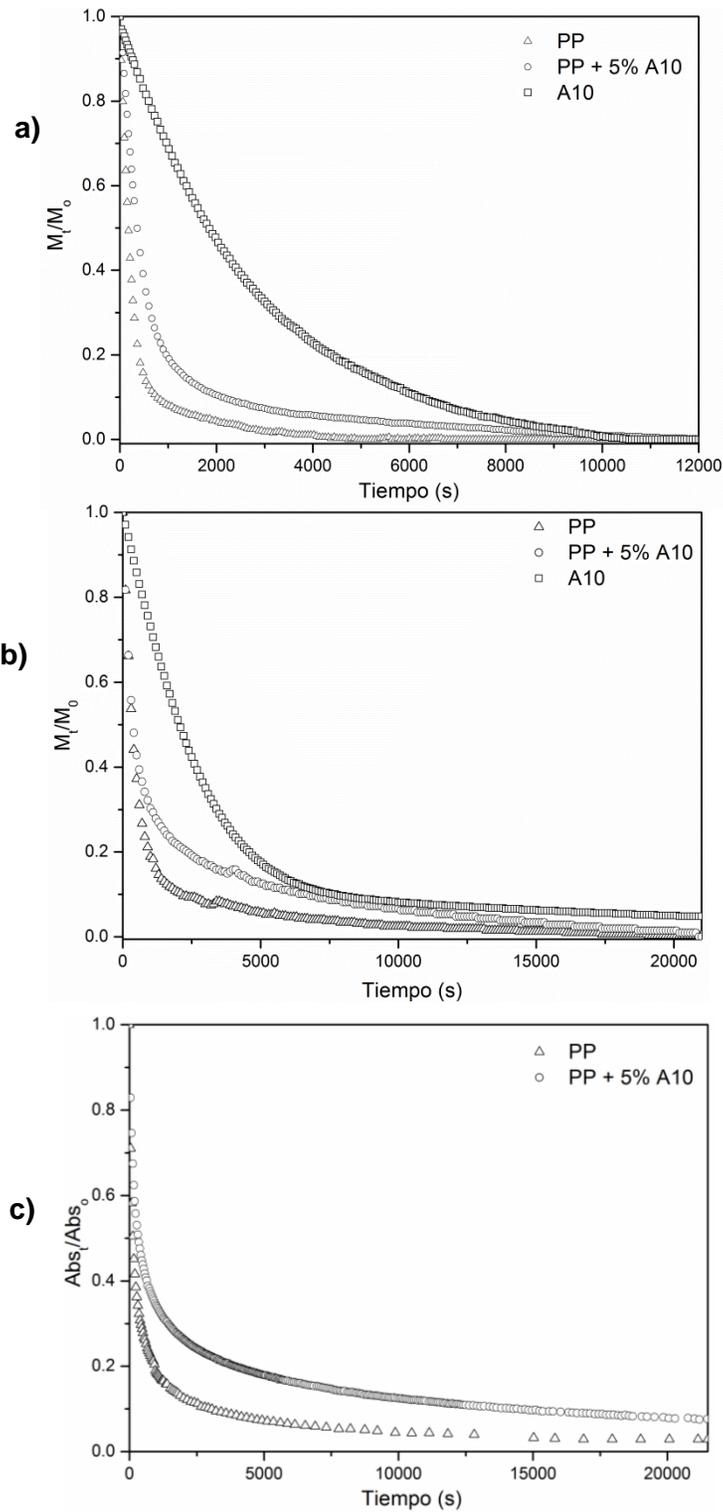


Fig. 2: Curvas de desorción de aceite esencial de limón de las películas sopladas (0 y 5% p/p de talco) y en la pastilla de talco determinada por: a) gravimetría, b) termogravimetría y c) espectroscopía infrarroja.

Es claro que las pastillas de talco presentan una liberación más lenta del aceite esencial, diferenciándose notablemente de las curvas correspondientes a las películas en los tiempos intermedios (1500-6000 s). Además, los datos experimentales obtenidos para el nanocompuesto se encuentran por encima de los del PP puro, reforzando la hipótesis inicial de incorporar partículas de talco a las películas de base polipropileno con el fin de retardar y controlar la liberación de aromas. Este comportamiento puede atribuirse a contribuciones por parte de las características intrínsecas del mineral como así también de la difusión del aceite esencial. En lo que respecta al talco, las partículas actúan como "retenes físicos" del aroma gracias a las buenas propiedades de absorción de aceites (Casanova *et al.*, 2007). Cabe resaltar que las partículas de talco poseen dos superficies con características diferenciales. Por un lado, las superficies basales, que surgen como consecuencia del deslizamiento de las láminas, tienen un fuerte carácter hidrofóbico debido a que presentan enlaces siloxano (Si-O-Si). Por otra parte, las superficies laterales se caracterizan por ser hidrofílicas dado la presencia de grupos Si-OH y Mg-OH. Sin embargo, la predominancia de la superficie basal frente a la lateral determina el carácter mayoritariamente hidrofóbico del talco (Charnay, 2001). Además de la afinidad que existe entre las moléculas de aroma y la superficie basal del mineral, el talco absorbe aceite, lo que induce una liberación retardada del aroma. Esto se debe a que las moléculas volátiles deben primero liberarse del talco y luego atravesar la película. Este pasaje se encuentra obstaculizado por la presencia de las partículas, debido a que las mismas se disponen uniformemente en la matriz, representando una barrera física para la difusión de las moléculas aromáticas, tal como se observa en las micrografías SEM de las películas PP/talco (Fig. 1b). Además, otro impedimento para la desorción del aceite es el incremento en la cristalinidad inducido por las partículas minerales en la matriz de PP. Estos resultados pueden corroborarse con los valores de  $X_c$  determinados previamente por XRD (Tabla 1). La presencia de cristales representa un impedimento físico para la difusión del aceite esencial, que junto con las partículas, incrementan la trayectoria de las moléculas a través de la película, lo que favorece a una liberación del aroma más lenta y prolongada en el tiempo. Resultados similares fueron reportados por Sorrentino *et al.* (2006) para la difusividad de diclorometano y n-pentano en nanocompuestos formulados a partir de polipropileno y montmorillonita. Estos autores corroboraron una disminución de la difusividad efectiva con el incremento de la concentración de las partículas.

Con los datos obtenidos mediante las tres técnicas se determinó el tiempo medio de desorción ( $t_m$ ), que representa el tiempo en el que se desorbe la mitad de la masa total del aceite esencial. La Tabla 2 presenta los valores de  $t_m$  para las películas y la pastilla de talco.

Tabla 2: Valores de tiempo medio de desorción ( $t_m$ ) para la desorción de aceite esencial de limón en las películas y en la pastilla de talco.

Formulación	$t_m$ (s)		
	Gravimetría	Termogravimetría	FTIR
PP	174	336	126
PP + 5% A10	360	630	324
A10	1860	2064	-

Al comparar las gráficas de la Fig. 2 y los valores de  $t_m$  (Tabla 2), es posible notar que la desorción del aceite correspondiente tanto a las películas sopladas como a la pastilla de talco presenta diferencias dependiendo de la técnica empleada. Estas discrepancias están asociadas a las características y condiciones de operación intrínsecas de los métodos utilizados para estudiar el proceso de desorción del aceite esencial. Una de estas diferencias es el área expuesta a la difusión en cada una de las técnicas empleadas. Para el seguimiento gravimétrico, la muestra utilizada fue una probeta rectangular (1,5 x 3 cm), en tanto que para la determinación termogravimétrica se cortaron pequeños trozos de película, apilados unos encima de otros, para poder introducirlos en el interior de la cápsula. Mientras que para FTIR, el área expuesta es un círculo de 1,3 cm de diámetro. Comparando las curvas por gravimetría y termogravimetría (Fig. 2a y 2b), puede observarse que la difusión del aceite esencial es mayor en el primer caso. La razón de este comportamiento está asociada a que la desorción estaría retardada debido a la resistencia que oponen los pedazos de película apilados en la cápsula de

la balanza termogravimétrica. Otro de los factores que afecta la desorción del aceite es la circulación de corrientes gaseosas en los equipos empleados, tal es el caso del espectrofotómetro y de la balanza termogravimétrica. En el caso de la espectroscopía infrarroja existe una circulación de aire seco (8300 mL/min) por el interior de la cámara del equipo. De esta manera, la difusión tiende a ser forzada y, por ende, este proceso es más rápido que en el caso de la gravimetría, evidenciándose en las pendientes de las curvas (Fig. 2a y 2c, respectivamente). Sin embargo, los valores obtenidos mediante termogravimetría muestran una velocidad de desorción menor que los obtenidos mediante FTIR (Fig. 2b y 2c, respectivamente). Este comportamiento podría atribuirse a que dado que el caudal de la corriente en este equipo es muy bajo (25 mL/min), la cámara se satura con el vapor del aceite, haciendo más lento el proceso de difusión.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó la influencia de la presencia de talco sobre la liberación de un aroma modelo en películas sopladadas de base polipropileno. La liberación del agente activo se evaluó a partir de ensayos de desorción de aceite esencial de limón desde las películas, empleando diferentes técnicas complementarias e independientes tales como gravimetría, termogravimetría y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Las películas de nanocompuestos fueron capaces de liberar el aroma por un tiempo más prolongado que la de PP puro. La presencia de talco actuó como "retén" del aceite esencial, debido a la afinidad entre la superficie basal de las partículas y las moléculas aromáticas, además de la capacidad intrínseca de absorción del talco. Por otra parte, la obstaculización de la difusión del agente a través de la película se debe no sólo a la disposición de las partículas en la matriz polimérica, sino también al incremento del grado de cristalinidad que induce el mineral en el PP. De esta manera, se alcanza una liberación más lenta y prolongada en el tiempo del aroma para las películas de nanocompuestos, lo que sería de gran utilidad para el mercado de envasado.

## REFERENCIAS

1. Casanova, H., Orrego, J.A. & Zapata, J. (2007). Oil absorption of talc minerals and dispersant demand of talc mineral non-aqueous dispersions as a function of talc content: A surface chemistry approach. *Colloid Surface A*, 299, 38-44.
2. Castillo, L., Barbosa, S., Maiza, P. & Capiati, N. (2011). Surface modifications of talcs. Effects of inorganic and organic acid treatments. *J. Mater. Sci.*, 46 (8), 2578-2586.
3. Castillo, L., Barbosa, S. & Capiati, N. (2013). Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene. *J. Polym. Res.*, 20, 152-161.
4. Charnay, C., Lagerge, S., Partyka, S. (2001). Assesment of the surface heterogeneity of talc materials. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 233, 250-258.
5. Ebnesajjad, S. (2012); *Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications*. Elsevier, New York.
6. Ferrage, E., Martin, F., Boudet, A., Petit, S., Fourty, G., Jouffret, F. *et al.* (2002). Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. *J. Mater. Sci.*, 37, 1561-1573.
7. Gañán, N. (2014). Extracción y fraccionamiento de biocidas de origen natural mediante el uso de fluidos supercríticos. Tesis doctoral. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/532/1/TESIS%20Ga%C3%B1an%20N.%202014.pdf>. Fecha de acceso: Marzo 2016.

8. Grafia, A., Alonso, Y., Martini, R. & Barbosa, S. (2012). *Incremento en la retención de aromas en películas de polietileno por inclusión de nanocargas*. Actas del XIII Simposio Latinoamericano de Polímeros, SLAP 2012. 23 – 26 Septiembre, Bogotá - Colombia.
9. Isman, M.B., Miresmailli, S. & Machial, C. (2011). Commercial opportunities for pesticides based on plant essential oils in agriculture, industry and consumer products. *Phytochem. Rev.*, 10, 197–204.
10. Nielsen, T., Jägerstad, M., Öste, R. & Wesslén, A. (1992). Comparative Absorption of Low Molecular Aroma Compounds into Commonly Used Food Packaging Polymer Films. *J. Food Sci.*, 57, 490–492.
11. Quezada Gallo, J., Debeaufort, F. & Voilley A. (1999). Interactions between Aroma and Edible Films. 1. Permeability of Methylcellulose and Low-Density Polyethylene Films to Methyl Ketones. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 108-113.
12. Regnault-Roger, C., Vincent, C. & Arnason, J.T. (2012). Essential oils in insect control: low-risk products in a high-stakes world. *Annu. Rev. Entomol.*, 57, 405–424.
13. Shaaban, H.A.E., El-Ghorab, A.H. & Shibamoto, T. (2012). Bioactivity of essential oils and their volatile aroma components: review. *J. Essent. Oil Res.*, 24 (2), 203–212.
14. Sorrentino, A., Tortora, M. & Vittoria, V. (2006). Diffusion behavior in polymer-clay nanocomposites. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 44, 265-274.
15. Suppakul, P., Mitz, J., Sonneveld, K. & Bigger, S.W. (2003). Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *J. Food Sci.*, 68, 408-420.
16. Tramón, C. (2014). Modelling the controlled release of essential oils from a polymer matrix – A special case. *Ind. Crop. Prod.*, 61, 23-30.