

Desarrollo de films plásticos de embalaje recubiertos con TiO₂ para la degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles.

R.M. Cámara¹, R. Portela², F. Gutiérrez-Martín³, S. Suárez⁴ y B. Sánchez⁴

¹ Departamento de Ingeniería Forestal. ETSI Montes UPM. C/Ciudad Universitaria s/n, 28040. Madrid, España.

E-mail: rm.camara@upm.es

² Ingeniería de Procesos Catalíticos Medioambientales ICP-CSIC. C/ Marie Curie, 2. 28049. Cantoblanco.

Madrid, España. E-mail: raquel.portela@csic.es

³ Departamento de Química Industrial y Polímeros. EUIT Industriales UPM. C/ Ronda de Valencia 3, 28012.

Madrid, España. E-mail: fernando.gutierrez@upm.es

⁴ Unidad de Tratamiento Fotocatalítico de Contaminantes en Aire CIEMAT. Avda. de la Complutense 40, 28040.

Madrid, España. E-mail: benigno.sanchez@ciemat.es, silvia.suarez@ciemat.es

Resumen

Este trabajo presenta un primer avance en el ensayo de polímeros comerciales empleados en Embalajes en Atmósfera Modificada (EAM) en la industria alimentaria, para servir de soporte al TiO₂, que les confiere propiedades fotocatalíticas. Se evaluaron las características ópticas de los polímeros, y se optimizó la fijación del fotocatalizador para obtener una impregnación homogénea, duradera y con elevada actividad fotocatalítica. Los resultados obtenidos con estos materiales revelaron una buena actividad fotocatalítica en la degradación de tricloroetileno, como compuesto volátil modelo. La metodología usada en este trabajo para obtener películas finas de dióxido de titanio en polímeros puede permitir que sean empleados como “envases activos”, así como para degradar gases no deseados generados en el almacenaje de productos vegetales y frutas de maduración rápida.

Palabras clave: Fotocatálisis, envases activo, dióxido de titanio, Embalajes con Atmósferas Modificadas.

Performance of TiO₂ coated plastic packaging films in the degradation of Volatile Organic Compounds.

Abstract

This work presents the first data on the performance of commercial polymers used in Modified Atmosphere Packaging (MAP) in Food Industry, to be used as support for TiO₂ and provide them with photocatalytic properties. Optical properties of the plastics have been evaluated, and different operating conditions have been tested in order to optimize the fixation of the photocatalyst to obtain a homogeneous coating, with durable and high photocatalytic activity. The photocatalytic results obtained with these materials revealed good photocatalytic activity for elimination of trichloroethylene, which was tested as a model of volatile gas. Therefore, the methodology used in this work can be a valid method to obtain TiO₂ thin films on plastic to be employed as “active packaging” and thus to decompose unwanted gases during the storage of vegetables and climacteric fruits.

Keywords: Photocatalysis, active packaging, Titanium dioxide, Modified Atmosphere Packaging.

Introducción y Justificación

La fotocatalisis forma parte de los procesos avanzados de oxidación, y se postula como una técnica atractiva e innovadora que despierta un creciente interés en su aplicación para la eliminación de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos (Domènech, 2001). Esta tecnología, ha atraído gran atención en la industria medioambiental (Cheng et al., 2008), empleándose también para la

conservación de productos frescos almacenados en frío, en atmósferas controladas (AC) (Karthouser and Boonaert, 2007), atmósferas modificadas (AM) (Cho et al., 2007) y esterilización de productos hortofrutícolas. El TiO_2 cristalino es el semiconductor más empleado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no tóxico, y está aprobado por la *American Food and Drug Administration* (FDA) para ser empleado en materiales en contacto con los alimentos (Maneerat and Hayata, 2008). El ancho de banda del TiO_2 (en torno a 3,2 eV) permite emplear la luz solar como fuente de radiación para la fotoactivación del semiconductor. Determinados compuestos generados por los productos frescos, como son los terpenos o ácidos carboxílicos, pueden tener efectos fisiológicos o influir en la calidad del producto final (Toivonen, 1997). Este tipo de compuestos pueden condicionar el resultado de la maduración postcosecha, por lo que deben ser tenidos en cuenta, teniendo especial relevancia en el caso de EAM (Burg and Burg, 1969), donde pueden afectar a la calidad final del producto fresco. En este trabajo se pone de manifiesto que los polímeros empleados habitualmente en envasado en la industria alimentaria resultan materiales muy novedosos como soporte para la deposición de recubrimientos de TiO_2 (Sánchez et al., 2006), con los que se consigue buenos resultados de actividad fotocatalítica en la oxidación de tricloroetileno, lo que puede permitir su empleo para la reducción de COVs no deseados en el interior de EAM.

Materiales y Métodos

Se realizó una selección de homopolímeros y copolímeros con uso en aplicaciones agroalimentarias en formato comercial (Jovanovic and Dzunuzovic, 2011), tales como poli(etileno) (PE), copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA) con distintos aditivos, poli(propileno) (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC) en formato rígido y flexible, poli (etilén tereftalato) (PET) y poli(etilén tereftalato glicol) (PET-G). Los polímeros ensayados presentan distintos aditivos, como estabilizantes UV tipo HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*), que pueden prevenir la fotooxidación, plastificantes, tensioactivos y otros aditivos de proceso (A.P.) tales como antioxidantes.

Tabla 1. Polímeros orgánicos disponibles en el mercado incluidos en este trabajo

Nombre del polímero	Aditivos conocidos	Nombre de muestra	Espesor (mm)	Nº muestras	Densidad (g/cm^3)
Poli (etileno)	A.P.	PE	0,20	10	0,922
	A.P.	EVA	0,20	10	0,924
Etileno-acetato de vinilo (EVA 4%)	A.P., HALS	EVA-H	0,20	10	0,941
	A.P, tensioactivo hidrófilo	EVA-SH	0,20	10	0,924
Poli (propileno)	A.P.	PP	0,05	10	0,902
	Estabilizante UV, A.P	PVC-R (rígido)	0,20	10	1,4
Poli (cloruro de vinilo)	Plastificantes, A.P.	PVC-F (flexible)	3	10	1,4
	A.P.	PET	0,15	10	0,045
Poli (etilén tereftalato glycol)	A.P.	PETG	1	10	1,27

Los polímeros fueron suministrados por Repsol YPF (Poliolefinas), Manuplast (PVC), Wacotech GmbH&Co.(PET) y NIVIC Plásticos Internacionales S.L. (PETG), que han proporcionado los datos técnicos incluidos en la tabla 1. Para la síntesis del fotocatalizador se empleó la tecnología sol-gel, preparando un sol ácido de TiO_2 en base acuosa a temperatura ambiente Se utilizó como precursor isopropóxido de titanio ((Ti(iOPr)₄, Aldrich), siguiendo la formulación: 900:6,5:74 ($\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{Ti}(\text{iOPr})_4$) (Yamazaki-Nishida et al., 1993, Sánchez et al., 2006) .

Se realizó la impregnación multicapa con secado intermedio por las dos caras de los polímeros a temperatura ambiente, mediante impregnación a velocidad controlada de 1,5 mm/s. El valor de temperatura de transición vítrea de cada polímero (T_g) determinó la temperatura de secado de las películas de fotocatalizador preparadas: 50°C durante 1 hora para los más sensibles térmicamente (PET y PETG), y 100°C durante 15 minutos para los de mayor resistencia térmica (PP, PVC, PE y copolímeros EVA). Para analizar las propiedades ópticas de los polímeros y películas preparadas se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 650S. El análisis de la composición química de los polímeros se realizó con un espectrómetro FT-IR Thermo Nicolet 6700 con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) y cristal de ZnSe con ángulo de medición de 45°. Las propiedades cristalinas del TiO_2 preparado se determinaron por difracción de rayos X (XRD) con un difractor D5000 empleando la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), a partir del xerogel obtenido mediante secado a la misma temperatura que los recubrimientos depositados sobre las muestras. Las características texturales y composicionales de las películas preparadas se determinaron por microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), utilizando un microscopio electrónico S-2500 HITACHI.

Los ensayos de actividad fotocatalítica se realizaron en un reactor de placa plana de acero inoxidable de dimensiones externas 120 mm x 50 mm x 10 mm (largo, ancho, alto) (Suárez et al., 2008). Para el análisis de los productos de la reacción se acopló al espectrómetro FT-IR una celda de gases de reflexión múltiple con 2 m de paso, calefactada a 110°C. Los ensayos se realizaron en flujo continuo, con análisis de la corriente de aire seco en tiempo real. Se realizó el seguimiento de los principales compuestos generados en la reacción de degradación del gas tricloroetileno, empleado como modelo: dióxido de carbono (CO_2) y cloruro de hidrógeno (HCl) según la Ecuación global 1. También se realizó el seguimiento de los productos intermedios generados como fosgeno ($COCl_2$), cloruro de dicloroacetilo (C_2HCl_3O), monóxido de carbono (CO) y agua (H_2O). Como fuente de radiación se utilizaron dos lámparas fluorescentes UV-A de 8W con una irradiancia media estable a 360 nm de 9,8 mW/cm^2 , medida con un radiómetro Handfield.



Resultados y Discusión

Debido a la diferencia de grosor de las muestras ensayadas, se calculó la densidad óptica (DO_{360nm}) según la Ecuación (2), donde T es la transmitancia en tanto por uno en la longitud de onda de referencia ($\lambda=360 \text{ nm}$) y e el espesor del polímero en mm. De entre los polímeros comerciales ensayados se descartaron PVC-F y EVA-H, por poseer una T inferior al 35% en el valor de referencia, como se muestra en la Tabla 2.

$$DO_{360} = -(\log_{10} T_{360}) e^{-1} \quad (2)$$

Tabla 2. Densidad óptica y transmitancia a 360 nm de los polímeros ensayados

Polímero	$T_{360}(\%)$	$e \text{ (mm)}$	$DO_{360} \text{ (mm}^{-1}\text{)}$
PE	79	0,20	0,51
EVA	75	0,20	0,62
EVA-H	31	0,20	2,54
EVA-SH	89	0,20	0,25
PP	91	0,05	0,82
PVC-R	80	0,20	0,48
PVC-F	1	3,00	0,67
PET	73	0,15	0,91
PETG	74	1,00	0,13

El análisis XRD del xerogel obtenido secando el sol de TiO₂ a 50°C indica una presencia mayoritaria de la forma cristalina anatasa, obteniéndose mediante la ecuación de Scherrer un tamaño medio de cristal de 3,9 nm, del orden del obtenido por otros autores con rutas de síntesis similares (Hu and Yuan, 2006). Los polímeros seleccionados en base a sus propiedades ópticas fueron recubiertos con tres capas de fotocatalizador, cuya fijación fue defectuosa sólo en el caso del PE y copolímeros EVA (EVA y EVA-SH) debido a su elevado carácter apolar como se confirmó en el análisis EDX. En el resto de polímeros la fijación del dióxido de titanio fue aceptable, por lo que fueron seleccionados para realizar ensayos de actividad fotocatalítica. Las películas preparadas sobre PP, PVC-R, PET y PETG mostraron fotoactividad en la degradación de tricloroetileno, aumentando ésta con el número de capas depositadas. Se han hecho ensayos con caudales de 100, 200 y 300 ml/min, y concentración inicial variable de TCE entre 15 y 60 ppm. Para evaluar los resultados de actividad fotocatalítica se calculó la conversión (X, %) y selectividad a CO₂ (S_{CO₂}, %) en función del tiempo de residencia (tr, s), según se indica en las Ecuaciones 3 a 5.

$$X(\%) = \frac{[TCE_{entrada}] - [TCE_{salida}]}{[TCE_{entrada}]} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{[CO_2]}{2[TCE_{entrada}] - 2[TCE_{salida}]} \times 100 \quad (4)$$

$$t_r = \frac{V}{Q} \quad (5)$$

Donde V es el volumen de reacción, que depende de la superficie del fotocatalizador, y Q el caudal de entrada en el reactor.

Cuanto mayor es el tiempo de residencia, no sólo las conversiones de TCE con todos los soportes aumentan, la selectividad a CO₂ se ve favorecida. Tanto a tiempos de residencia altos como bajos, la mejor conversión se obtiene con PET (aproximadamente el 50%), con el que se alcanzan también buenos resultados de selectividad a CO₂, con valores entorno al 45%. La conversión obtenida en PVC-R y PETG es muy parecida en ambos materiales, con una dependencia prácticamente lineal con el tr, consiguiéndose mejores resultados de selectividad a CO₂ con PVC-R.

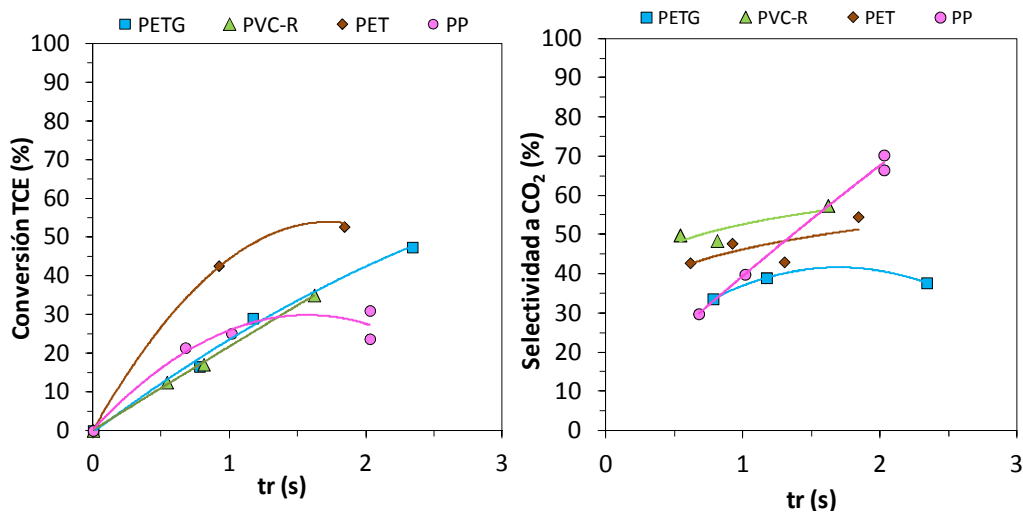


Figura 1. Resultados de actividad fotocatalítica obtenidos con las películas de TiO₂ depositadas sobre diferentes polímeros en función del tiempo de residencia. Concentración inicial de 30 ppm de TCE.

En el caso de la película sobre PP, la conversión parece estar limitada a valores por debajo del 30%, lo que permite reducir la generación de subproductos y mejorar significativamente el grado de mineralización a tiempos de residencia altos.

Conclusiones

La metodología empleada permite realizar la síntesis de TiO₂ y la obtención de películas delgadas de fotocatalizador a baja temperatura, respetando las limitaciones térmicas de los polímeros empleados como soporte, si bien es necesario mejorar las propiedades superficiales de los polímeros para fijar una mayor masa de TiO₂ en la película y evaluar su comportamiento a largo plazo.

Todas las muestras preparadas presentan actividad fotocatalítica para la oxidación de compuestos volátiles y por tanto su aplicación en diversos campos de la industria alimentaria es muy prometedora. Los recubrimientos con 3 capas de titanía con mejores resultados fotocatalíticos son los realizados sobre PET consiguiendo un 53% de conversión de tricloroetileno en una corriente de aire seco de 100 ml/min, con 30 ppm de contaminante (TCE), obteniendo además un grado de mineralización del 43%.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Plan Nacional I+D+i del Gobierno de España la financiación recibida a través del proyecto CTM2011-25093, el contrato Juan de la Cierva de R. Portela y el contrato Ramón y Cajal de S. Suárez.

Bibliografía

- Burg, S., and Burg, E. (1969). Interaction of ethylene, oxygen and carbon dioxide in the control of fruit ripening. *Qualitas Plantarum et Materiae Vegetabiles* **19**, 185-200.
- Cheng, T. C., Chang, C. Y., Chang, C. I., Hwang, C. J., Hsu, H. C., Wang, D. Y., and Yao, K. S. (2008). Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ film on fish pathogens. *Surface and Coatings Technology* **203**, 925-927.
- Cho, M., Choi, Y., Park, H., Kim, K., Woo, G.-J., and Park, J. (2007). Titanium Dioxide/UV Photocatalytic Disinfection in Fresh Carrots. *Journal of Food Protection* **70**, 97-101.
- Domènech, X., Jardim, W., Litter, M. (2001). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. *Miguel A. Blesa*.
- Hu, Y., and Yuan, C. W. (2006). Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films on polymer substrates by direct deposition from anatase sol. *Journal of Materials Science & Technology* **22**, 239-244.
- Jovanovic, S., and Dzunuzovic, J. V. (2011). Development directions of packaging made from polymer materials. *Hemijaska Industrija* **65**, 621-635.
- Kartheuser, B., and Boonaert, C. (2007). Photocatalysis: A powerful technology for cold storage applications. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* **10**, 107-110.
- Maneerat, C., and Hayata, Y. (2008). Gas-phase photocatalytic oxidation of ethylene with TiO₂-coated packaging film for horticultural products. *Transactions of the Asabe* **51**, 163-168.
- Sánchez, B., Coronado, J. M., Candal, R., Portela, R., Tejedor, I., Anderson, M. A., Tompkins, D., and Lee, T. (2006). Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental* **66**, 295-301.
- Suárez, S., Coronado, J. M., Portela, R., Martin, J. C., Yates, M., Avila, P., and Sánchez, B. (2008). On the preparation of TiO(2) - Sepiolite hybrid materials for the photocatalytic degradation of TCE: Influence of TiO(2) distribution in the mineralization. *Environmental Science & Technology* **42**, 5892-5896.
- Toivonen, P. M. A. (1997). Non-ethylene, non-respiratory volatiles in harvested fruits and vegetables: their occurrence, biological activity and control. *Postharvest Biology and Technology* **12**, 109-125.
- Yamazaki-Nishida, S., Nagano, K. J., Phillips, L. A., Cervera-March, S., and Anderson, M. A. (1993). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **70**, 95-99.