Imballaggi sostenibili ed effetto Barriera

M. Giacinti Baschetti

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali - DICAM

OUTLINE

Intro

- Gruppo diffusione in Polimeri UNIBO
- Biomateriali e sistemi barriera per il packaging

Materiali e metodi

- Microfibrillated cellulose (MFC) e PLA
- Approccio multistrato ai materiali barriera

Risultati

- Permeazione di gas secchi ed umidi
- Analisi dei risultati

Conclusioni e sviluppi futuri

IL GRUPPO "DIFFUSIONE IN POLIMERI"

Il gruppo diffusione in polimeri dell'università di Bologna è attualmente composto da 13 persone:

- Personale strutturato
  - 2 Professori ordinari
  - 2 Professori Associati
  - 1 Ricercatore
- Studenti e borsisti
  - 5 Dottorandi
  - 2 PostDoc
  - 1 Borsista

I principali ambiti di ricerca riguardano:

- Analisi e modellazione del trasporto di massa in polimeri
- Materiali e processi a membrane per la separazione di gas
- Materiali Barriera per il Packaging

IL GRUPPO "DIFFUSIONE IN POLIMERI"

Negli anni il gruppo si è dotato di un laboratorio completo per la caratterizzazione delle proprietà di trasporto di massa in polimeri

Principali sistemi sperimentali:

- Cahn Electrobalance
- Pressure Decay apparatuses (3)
- Dry gas permeometers (3)
- Humid gas permeometer
- Quarz spring balance
- FTIR-ATR sorption apparatus
- Bending Cantilever apparatus
- Quartz Crystal Microbalance
- Rubotherm magnetic balance
- Mixed gases soprtion apparatus
- Mixed gas permeation apparatuses (2)

PROGETTI E COLLABORAZIONI

Le diverse attività sono state svolte nell'ambito di progetti di ricerca Italiani ed Europei:

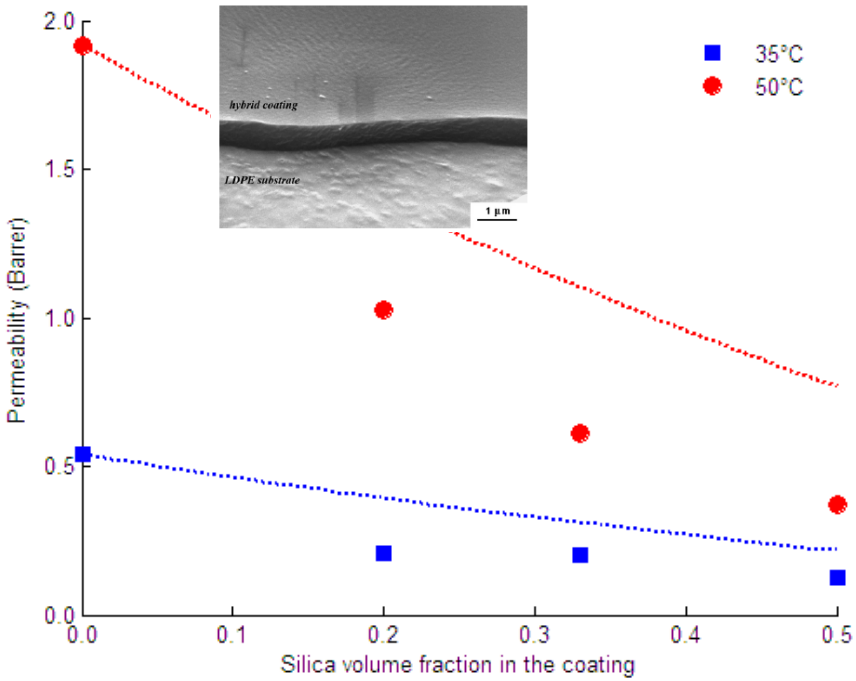
- PRIN 2001
  - "Determinazione e modellazione delle proprietà termodinamiche e di trasporto di nanocompositi polimero silicati"
- PRIN 2004
  - "Preparazione e caratterizzazione delle proprietà barriera per film polimerici con coating ibridi organici-inorganici a struttura nanocomposita"
- SustainPack
  - 2004/8 Progetto Europeo (FP6) «Innovation and Sustainable Development in the Fibre-based Packaging Value Chain»
- BiomatPack
  - 2010/14 FPS COST Action FP1003 « Impact of renewable materials in packaging for sustainability - development of renewable fibre and bio-based materials for new packaging applications»
- NewGenPak
  - 2011/15 FP7-PEOPLE-ITN «New Generation of Functional Cellulose Fibre Based Packaging Materials for Sustainability»

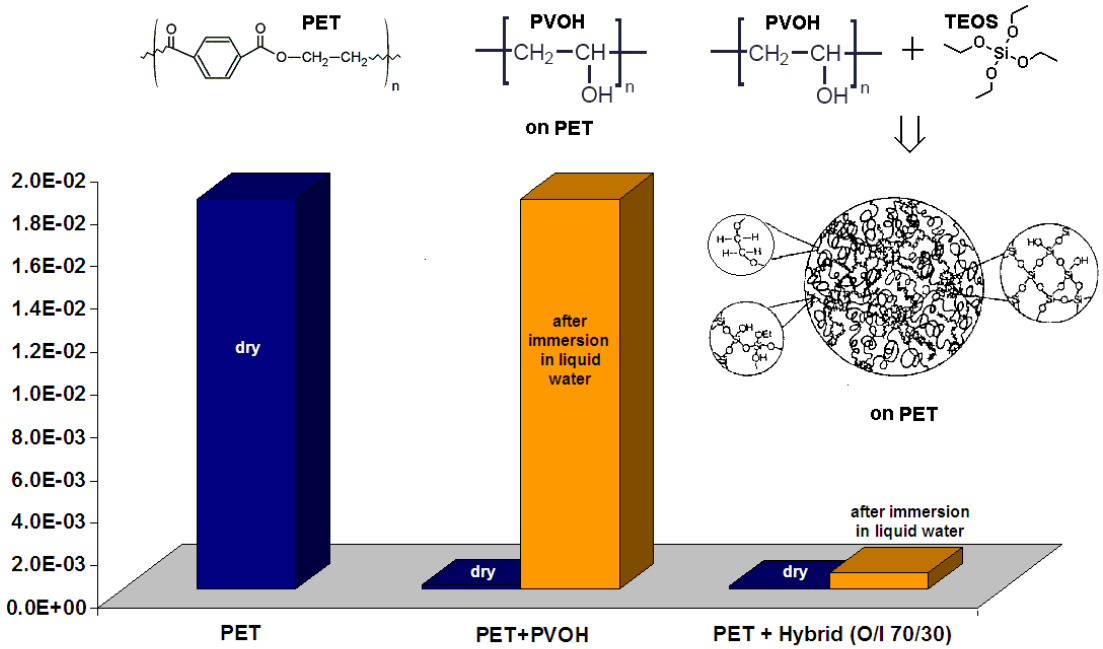
APPLICAZIONI IN CAMPO PACKAGING

CARATTERIZZAZIONE DELLA PERMEABILITÀ DI MATERIALI INNOVATIVI

O_2 permeability of LDPE coated with a hybrid PE-PEG-SiO_2 layer obtained via sol-gel technique (in collaboration with Modena Univ.)

O_2 permeability of PET coated with a hybrid PVOH-SiO_2 layer obtained via sol-gel technique (in collaboration with Parma Univ.)



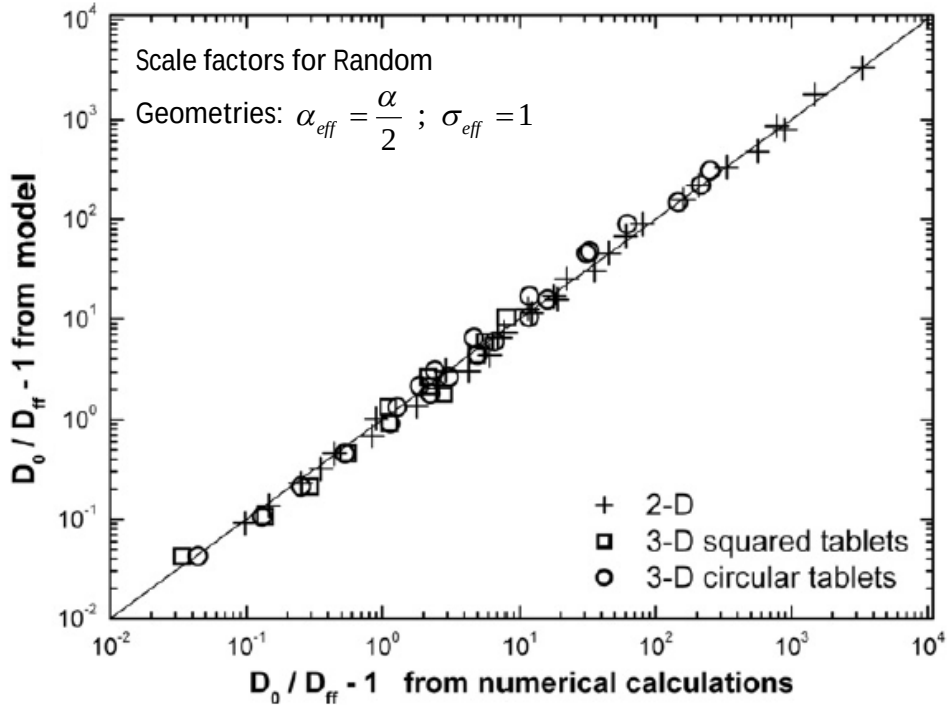


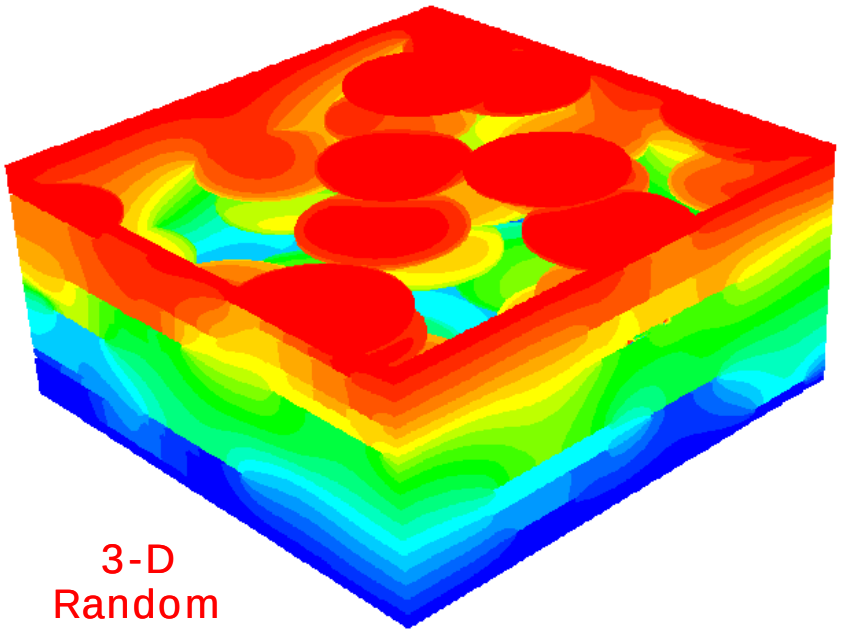
APPLICAZIONI IN CAMPO PACKAGING

MODELLAZIONE NUMERICA DELLE PROPRIETÀ DI NANOCOMPOSITI BARRIERA

$$\left(\frac{D_0}{D_{ff}}\right) = \begin{cases} r \le 1 & \dfrac{\phi}{2\alpha}(\alpha+2)^2 + \dfrac{\phi^2(\alpha+2)^4}{4(\alpha^2-\alpha\phi(\alpha+2))} + \dfrac{2}{\pi}(\alpha+2)^2 \ln\left[\dfrac{2}{\pi}\left(\dfrac{\alpha}{\phi(\alpha+2)}-1\right)\right] \\ r \ge 1 & 1 + \dfrac{\phi}{2}(\alpha+2) + \dfrac{2\phi}{\pi\alpha}(\alpha+2)^2 \ln\left[\dfrac{1}{\pi}(\alpha+2)\right] \end{cases}$$

$$r = \frac{2(\alpha-\phi(\alpha+2))}{\phi(\alpha+2)^2}$$





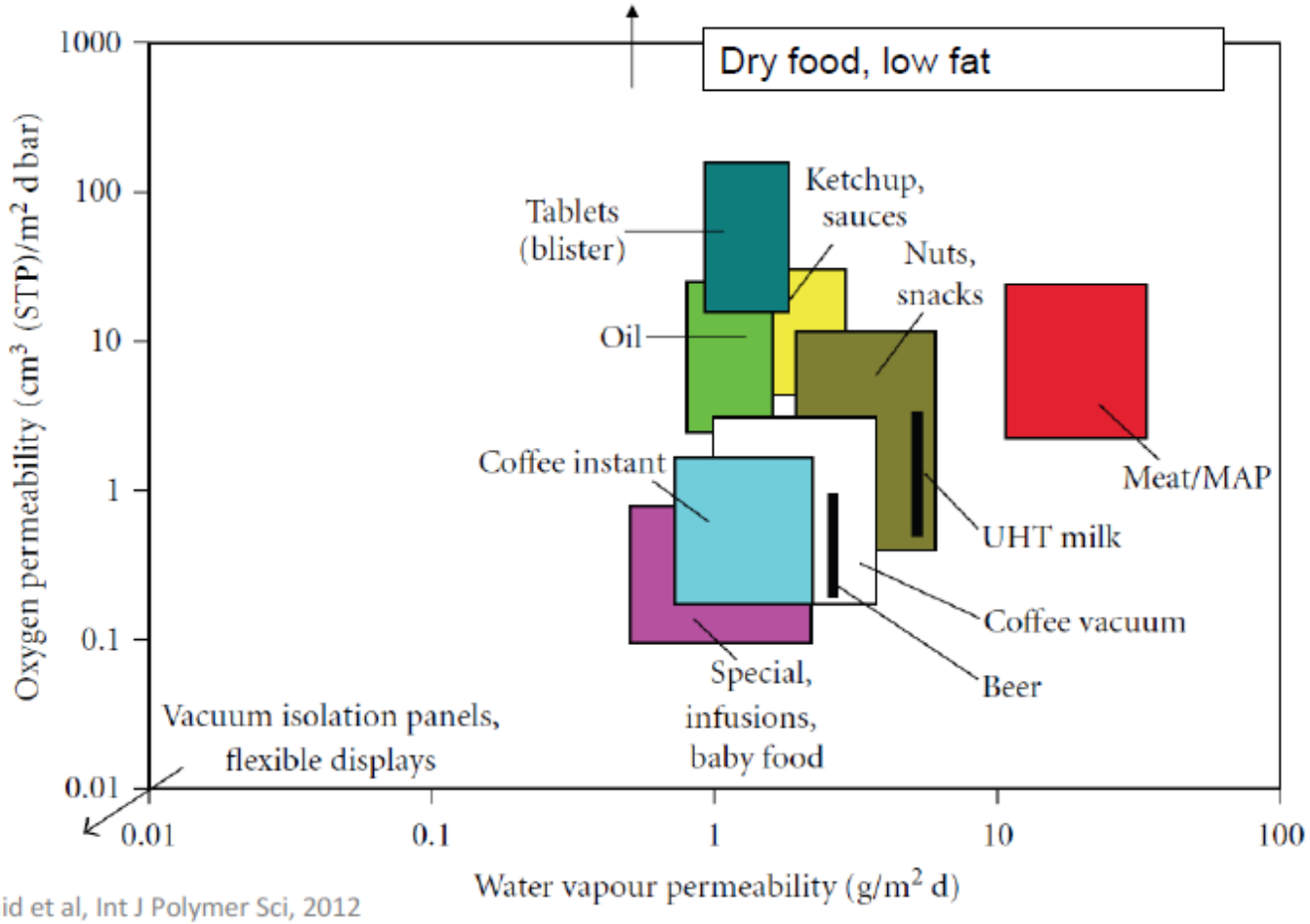
3-D Random Geometry

Packaging e Bio-Materiali

- Necessità di ridurre l'impatto ambientale del packaging
  - Packaging biodegradabile
  - Packaging riciclabile
- Biomateriali – Materiali Biodegradabili ottenuti da fonti rinnovabili
  - ✓ Carta e materiali a base di cellulosa
  - ✓ Polimeri derivati da fonti naturali (PLA – PHA – amidi – chitosano – proteine ecc..)
  - X No polimeri non biodegradabili da fonti rinnovabili (Green – PE)
  - X No polimeri biodegradabili da fonti non rinnovabili (Poli caprolattone)

Packaging e Materiali Barriera

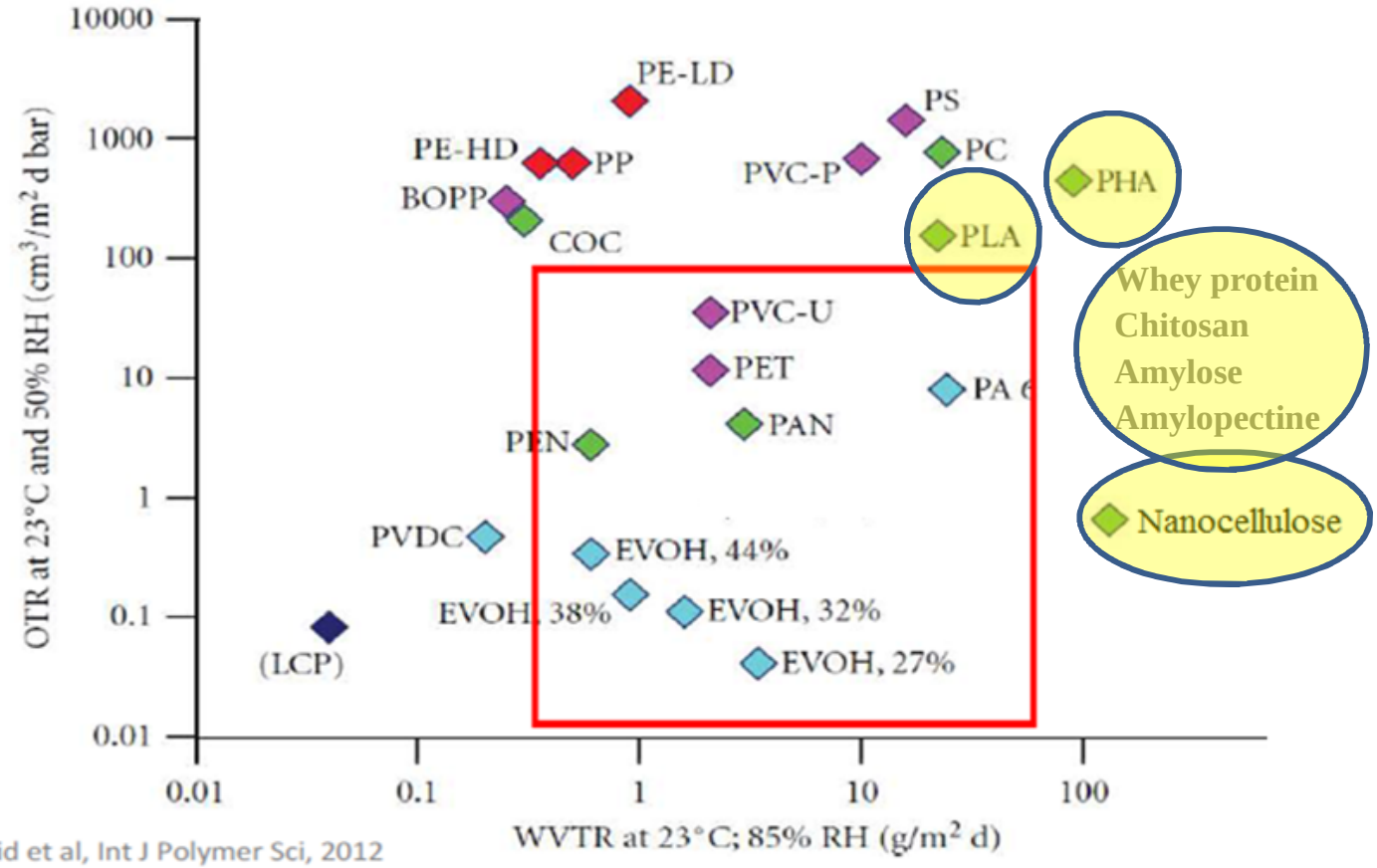
- I materiali barriera permettono di allungare la vita utile dei prodotti riducendo dunque gli sprechi.
- Ogni prodotto però richiede ben determinate proprietà barriera ai diversi gas di interesse



Schmid et al, Int J Polymer Sci, 2012

Packaging e Materiali Barriera

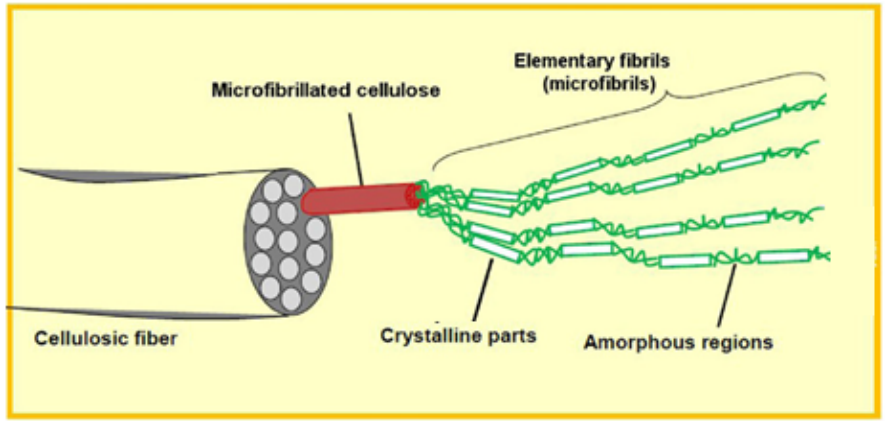
- I materiali barriera permettono di allungare la vita utile dei prodotti riducendo dunque gli sprechi.
- Ogni prodotto però richiede ben determinate proprietà barriera ai diversi gas di interesse
- la scelta dei materiali è dunque correlata alle proprietà richieste dal prodotto finale.
- I bio-materiali oggi disponibili spesso cadono fuori dai range di valori di interesse



Schmid et al, Int J Polymer Sci, 2012

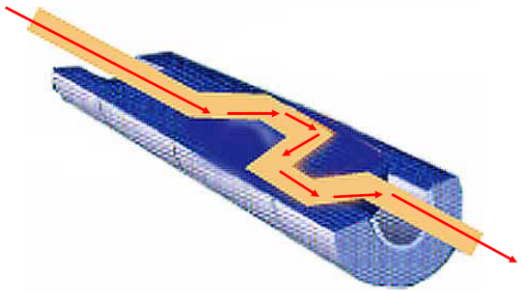
MFC

"Microfibrillated cellulose" MFC è uno degli appellativi usati per la nanocellulosa e consiste in lunghe (nell'ordine dei micron) microfibrille di cellulosa (Ø 10-20 nm) attenute separando le fibre di cellusa tramite un processo meccanico dopo una fase di trattamento chimico o enzimatico.

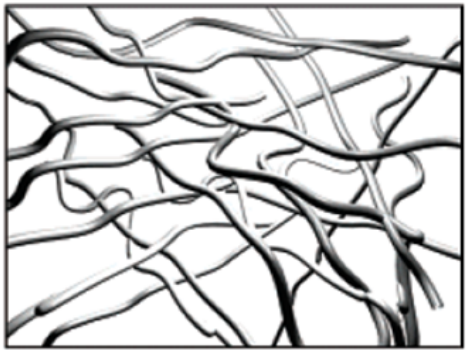


Fibre cellulosiche

Pretrattamento



Omogeneizzazione



MFC

MFC

"Microfibrillated cellulose" MFC è uno degli appellativi usati per la nanocellulosa e consiste in lunghe (nell'ordine dei micron) microfibrille di cellulosa (Ø 10-20 nm) attenute separando le fibre di cellusa tramite un processo meccanico dopo una fase di trattamento chimico o enzimatico.

1985 Primo brevetto sulla produzione di MFC → Consumo energetico troppo elevato per essere di interesse.

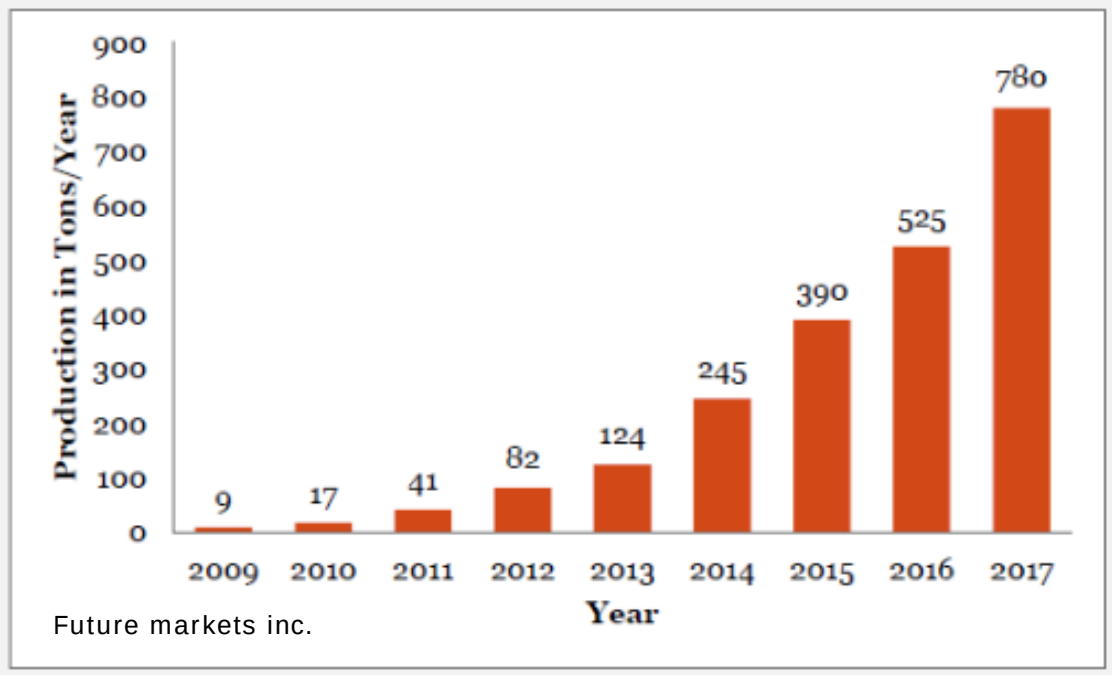
.....

.....

2000/10 l'utilizzo di diversi tipi di pretrattamento costi

2008/9 Flexpakrenew, SUNPAP sono I primi pro della nanocellulosa

2011/13 il primo impianto pilota è messo in fun le compaiono le prime applicazioni in



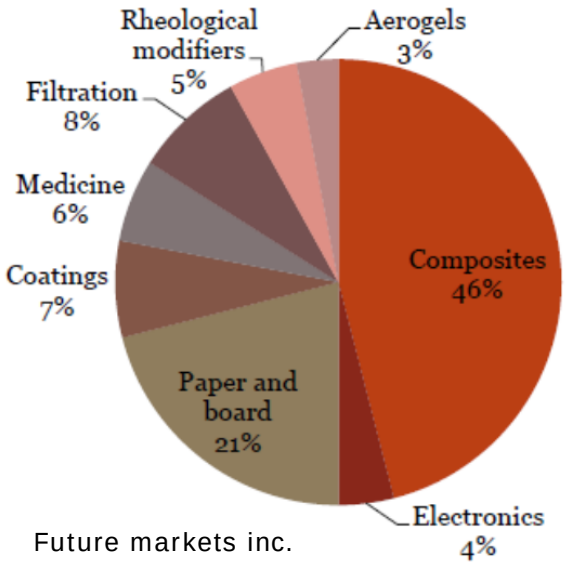
MFC

- La MFC è oggi disponibile in un gel a basso contenuto di solidi ed elevata viscosità .

- Le singole nanofibre hanno elevate proprietà meccaniche e possono essere facilmente modificate per via chimica.

<u>Le possibili applicazioni sono molteplici</u>:

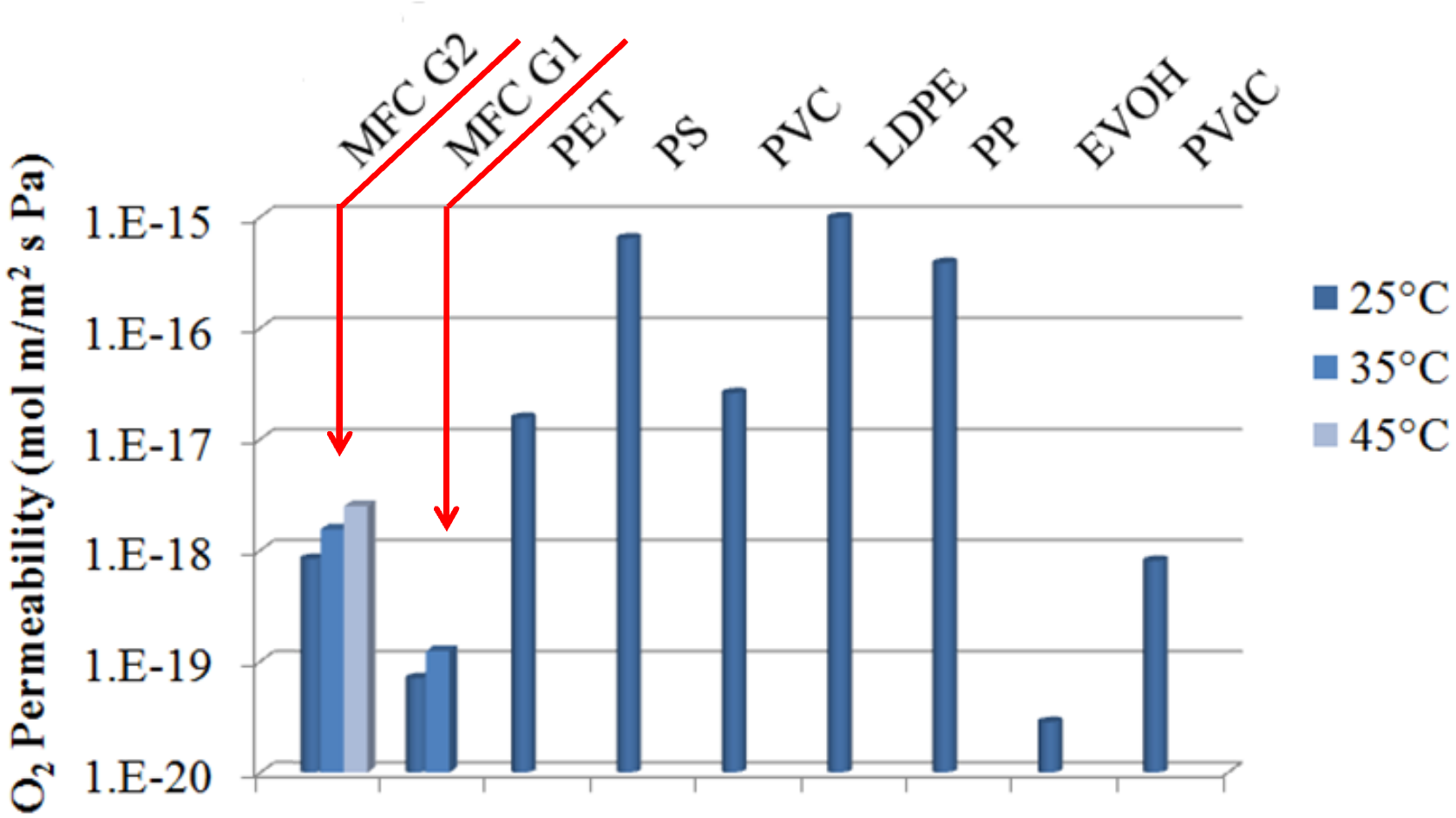
- elementi di rinforzo per materiali compositi;
- Materiale per sistemi assorbenti o filtri, come modificatori del comportamento viscoso o per applicazioni biomedicali (sistemi a rilascio controllato) e cosmetiche;
- Additivi per materiali plastici o cartacei al fine di aumentare le proprietà barriera ai gas.



Future markets inc.

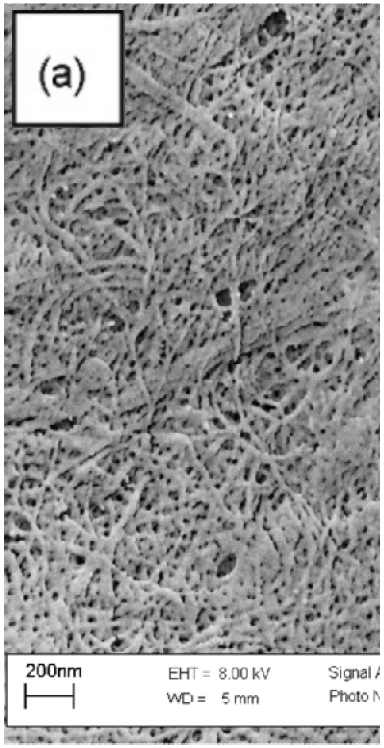
MFC – Proprietà barriera

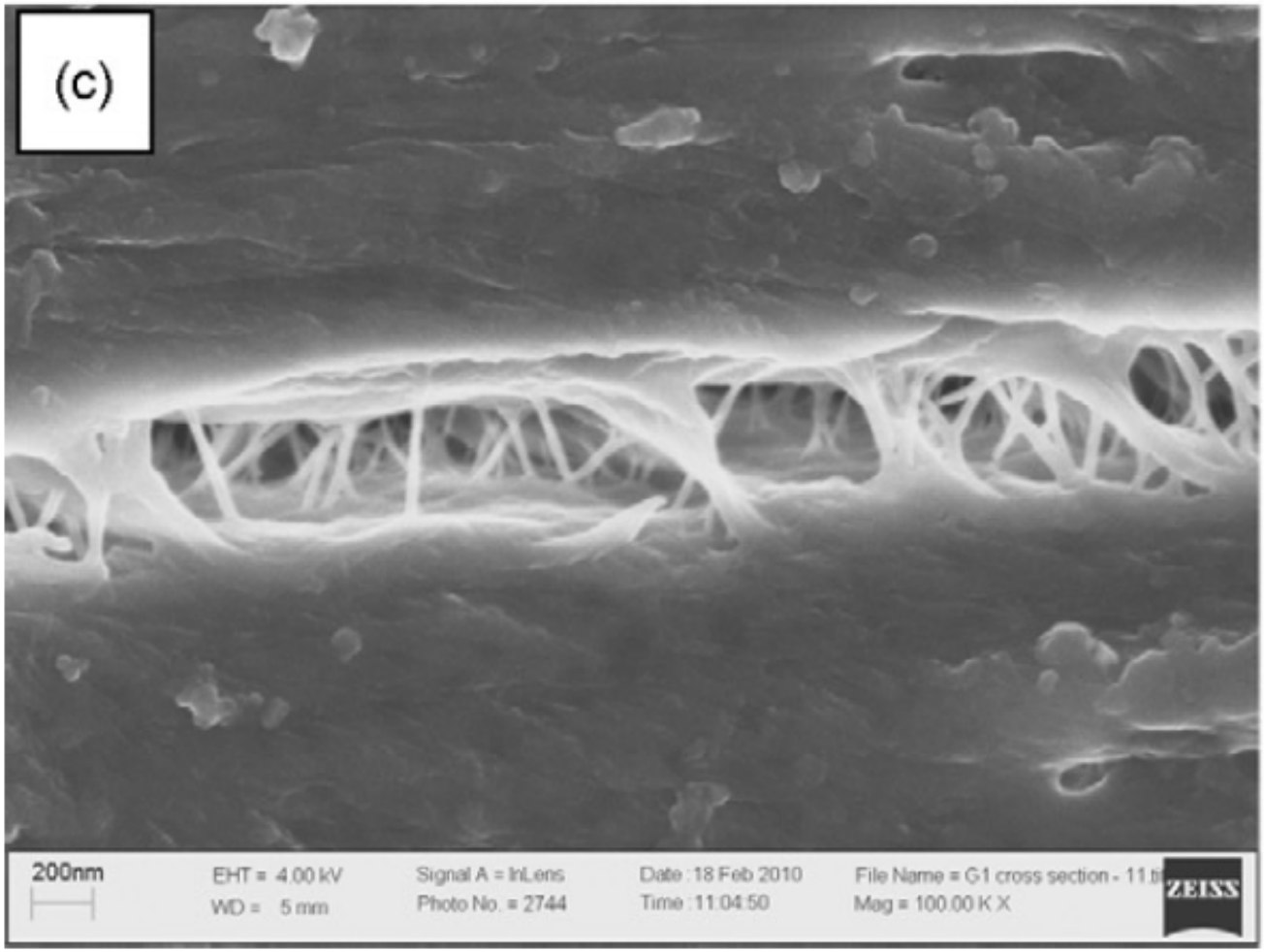
- ✓ La MFC permette di produrre film con elevata resistenza alla permeazione di gas, in condizioni secche.

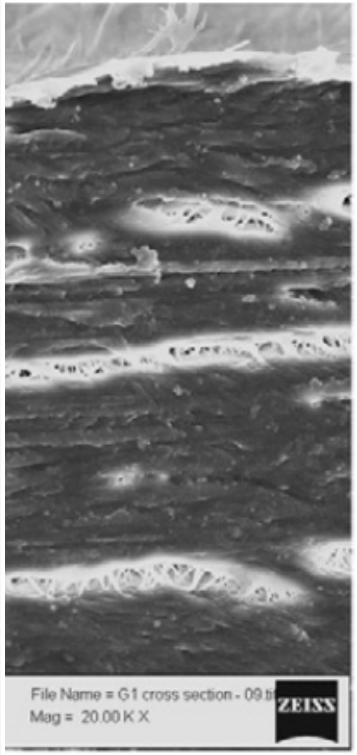


MFC – Proprietà barriera

- ✓ Tali proprietà a dispetto sono legate al fatto che a dispetto della struttura fibrosa la MFC può aggregarsi in strutture compatte impermeabili ai gas.



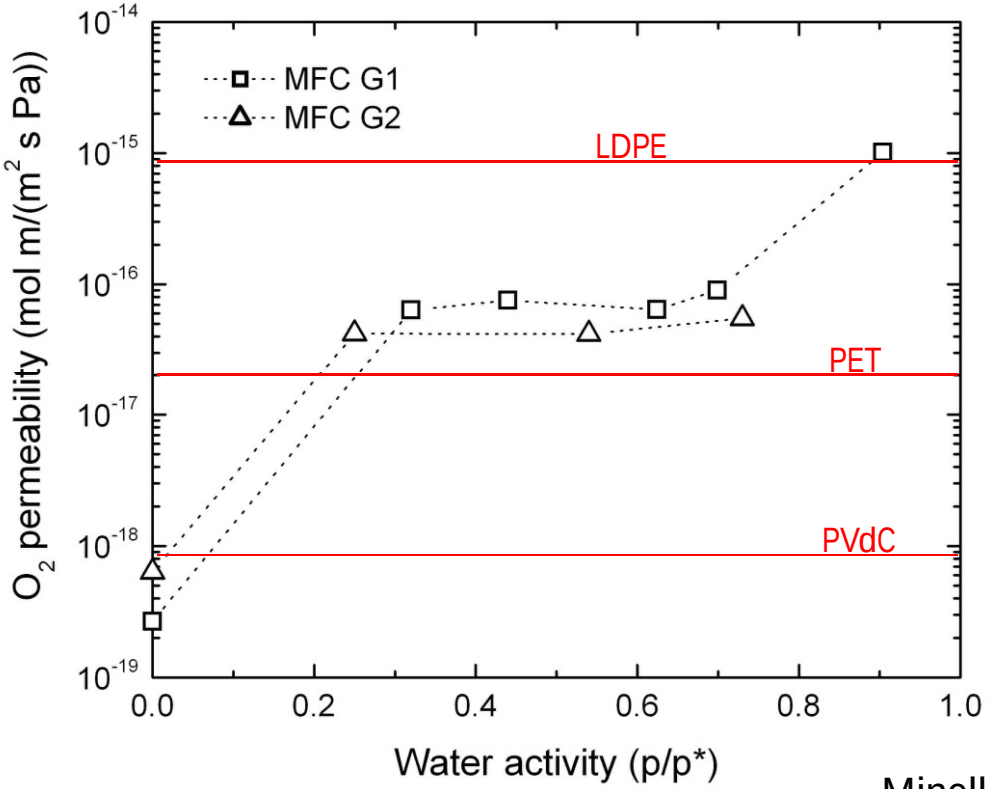




J. Membr. Sci 2010

MFC – Proprietà barriera

- ✓ Purtroppo I film di nanocellulosa pura sono in genere troppo fragili per applicazioni industriali.
- ✓ Il materiale è altamente idrofilo e perde gran parte delle sue proprietà in presenza di umidità.



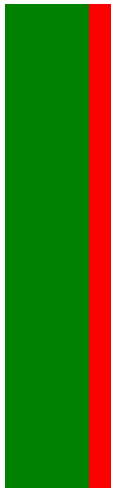
Minelli et al. J. Membr. Sci 2010

Approccio multistrato

Film multistrato ottenuti accoppiando biopolimeri e MFC

Il supporto fornisce

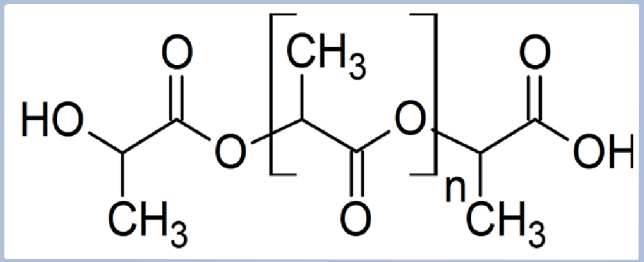
- Barriera all'acqua
- Resistenza meccanica



La Nanocellulosa garantisce una bassa permeabilità ai gas

- Il biopolimero considerato nel presente studio è il PLA
- L'accoppiamento è basato sul trattamento superficiale del polimero (plasma) e non richiede l'uso di altri composti (solventi, collanti o additivi)

Materiali utilizzati - PLA

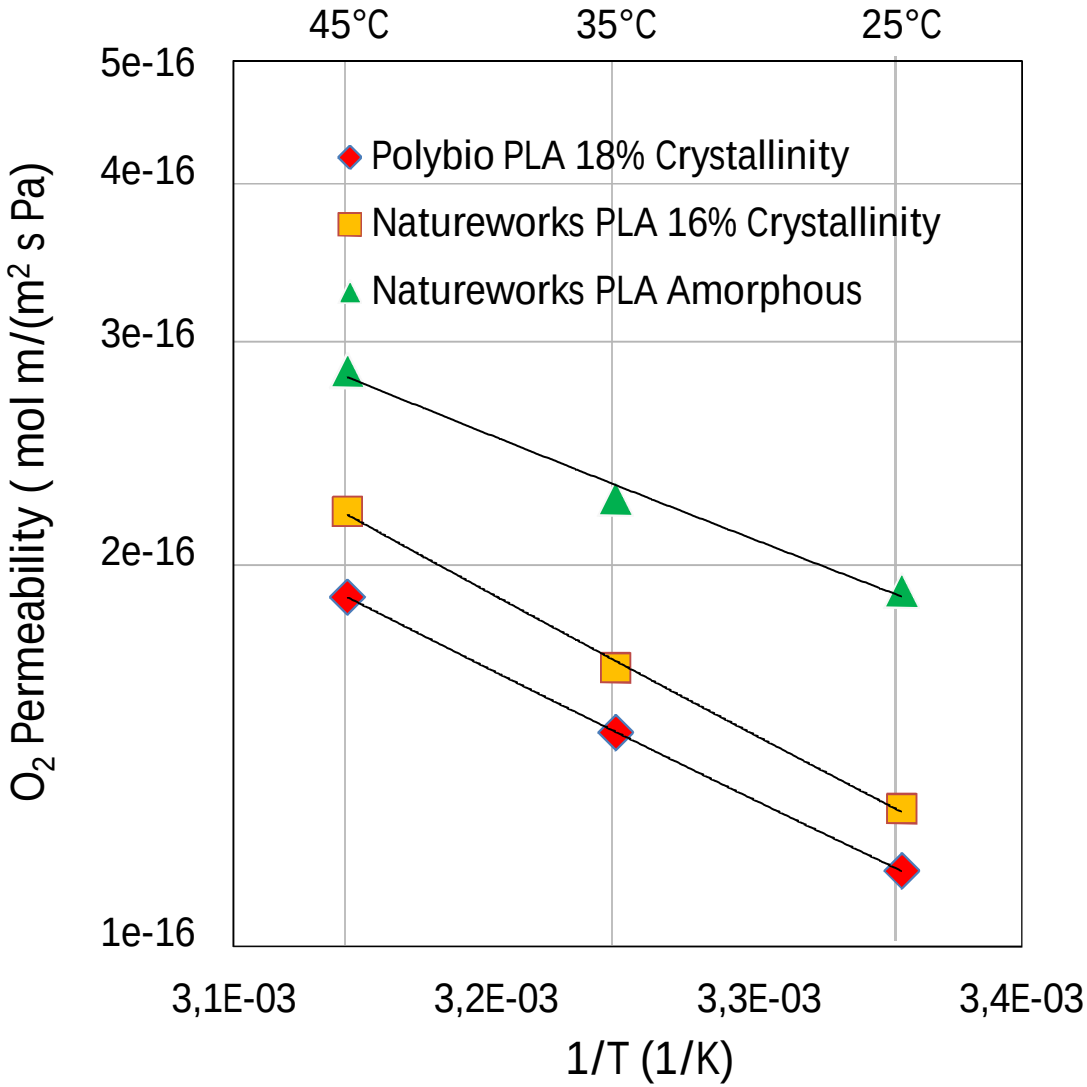


Sono state impiegate 3 diverse tipologie di PLA

1) PLA Amorfo (4060D NatureWorks)

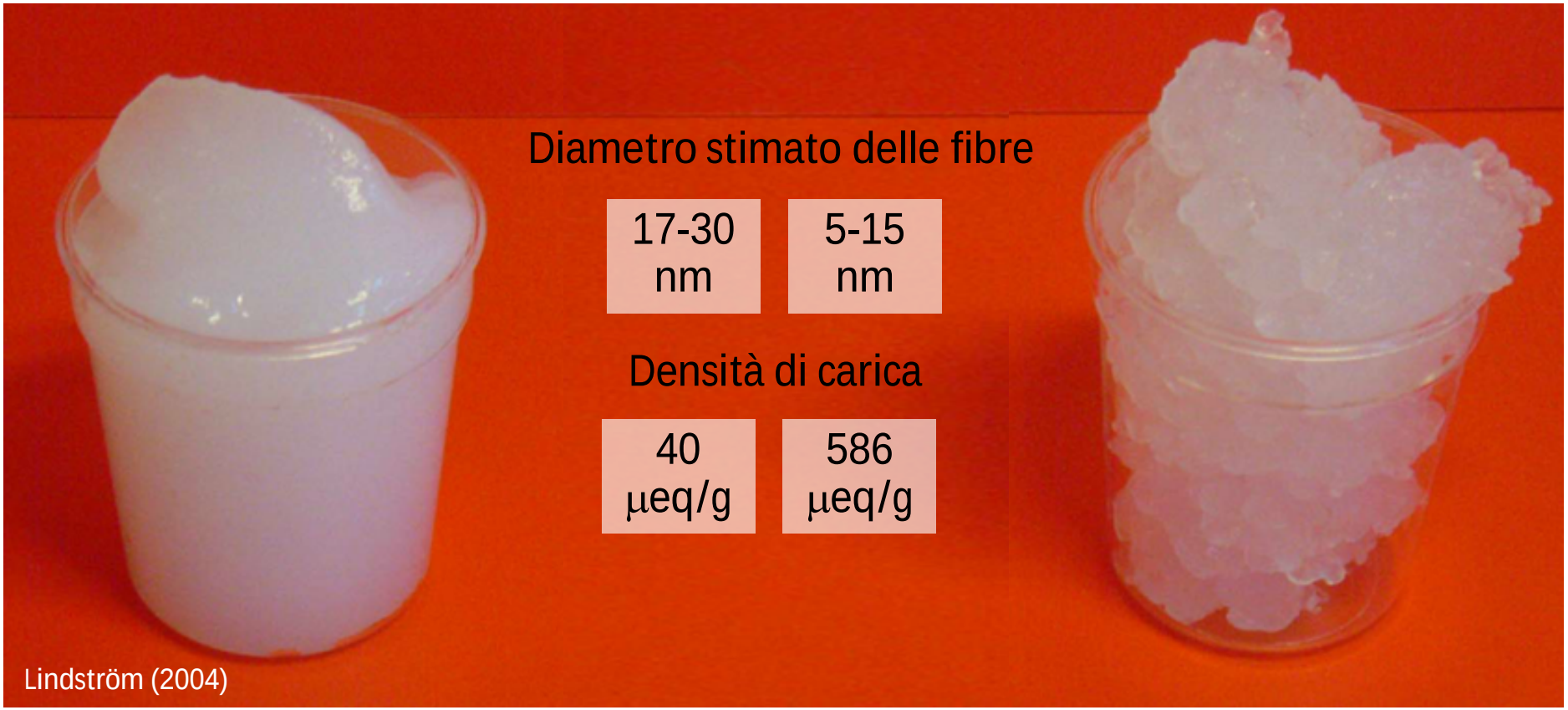
2) PLA Semicristallino (16%) (injection moulded 4042D NatureWorks)

3) PLA Semicristallino (18%) coestruso (PolyBio 121 Polyfilms)



Materiali utilizzati - MFC

La nanocellulosa utilizzata è stata fornita di Innventia (SE) in due tipologie



MFC – G1

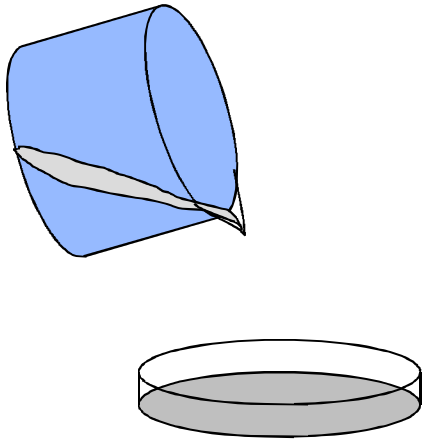
MFC – G2

Preparazione

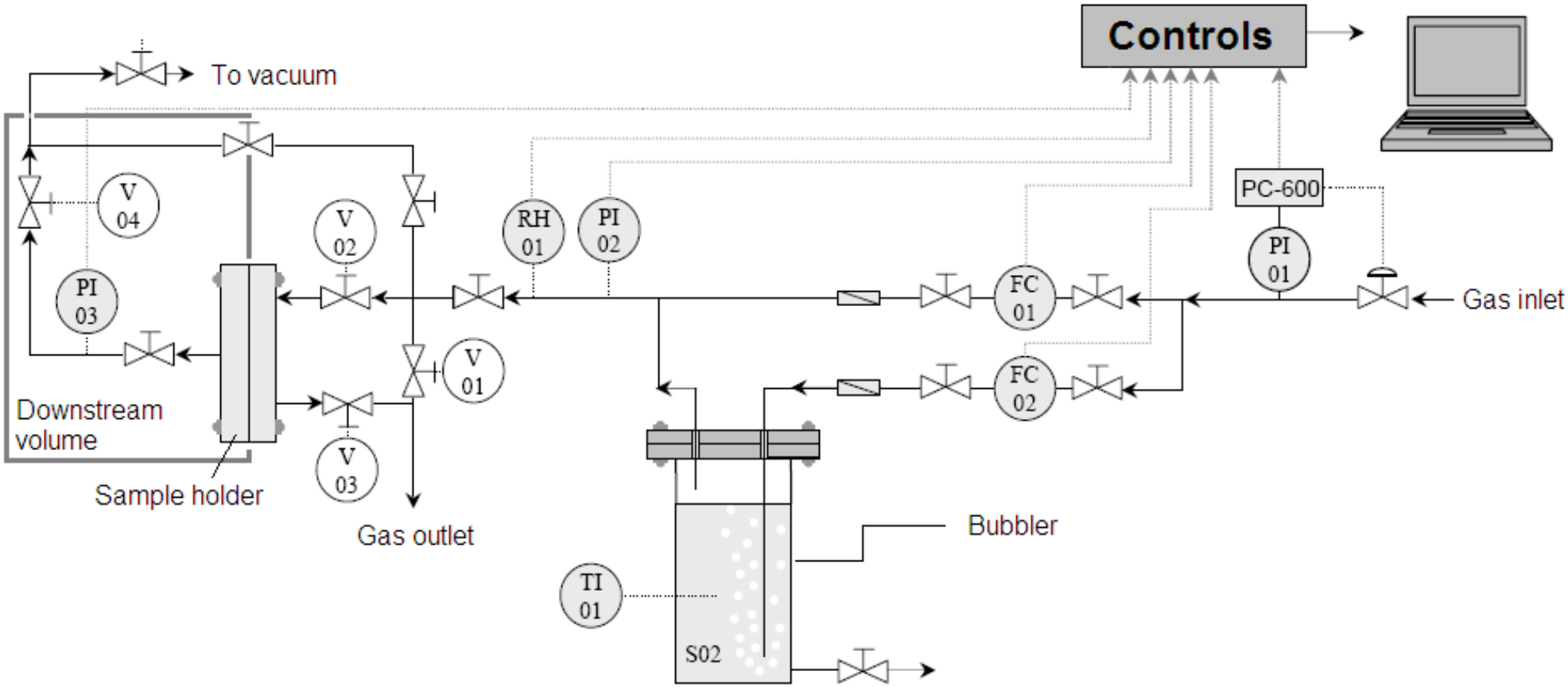
Il campioni multistrato sono stati ottenuti per deposizione di una soluzione diluita di nanocellulosa sul biopolimero trattato.

MFC-G1: 1 wt.%,
MFC-G2: 0.67 wt.%

Il solvente (acqua) è stato poi fatto evaporare a temperatura ambiente fino all completo essiccamento del film.



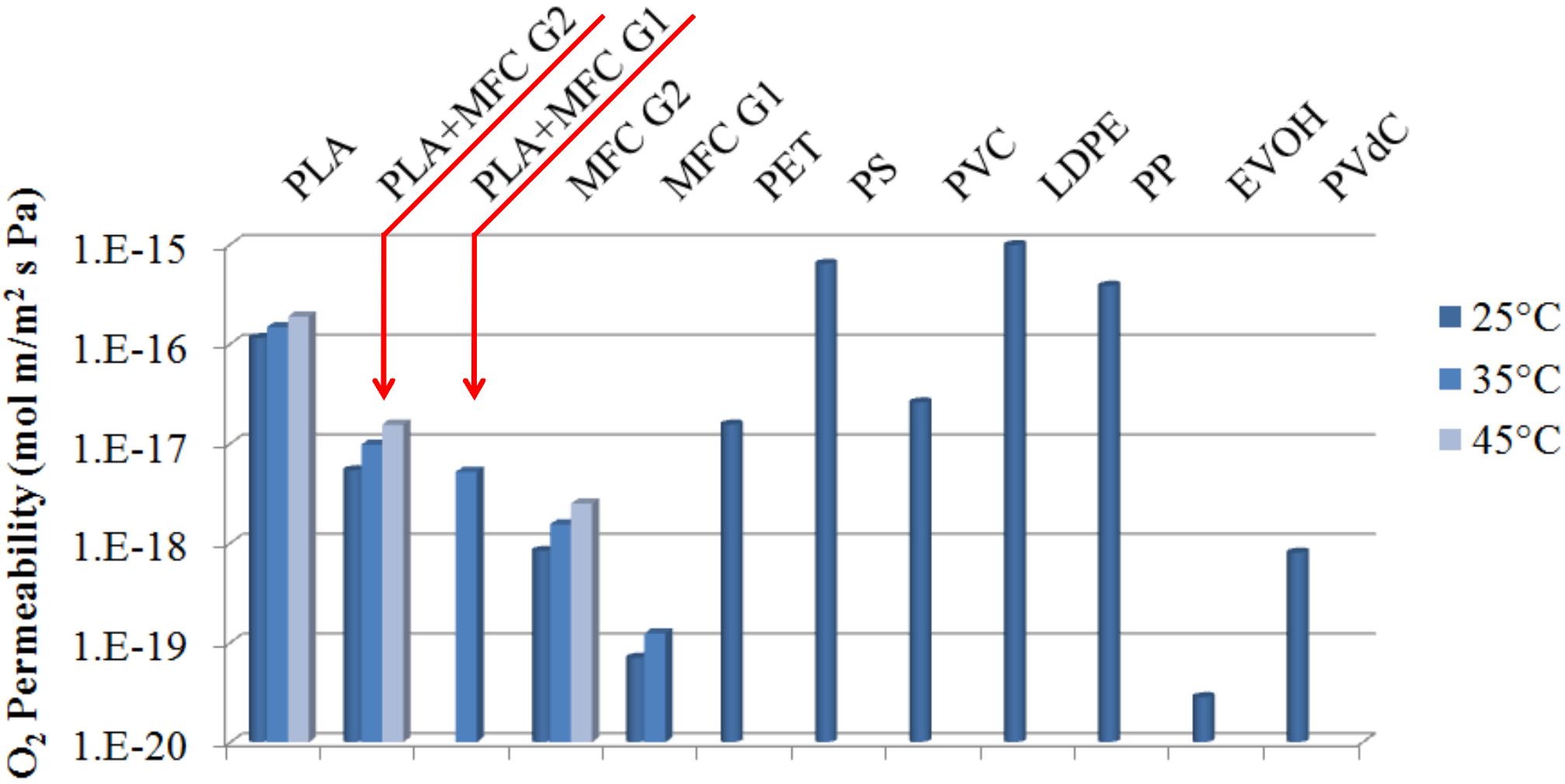
Permeometro umido



- RH: 0 – 100 %
- Temperatura: 20 – 60°C
- Pressione lato monte: 1-10 bar

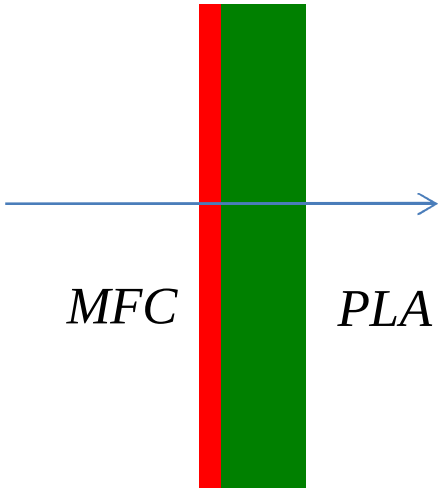
- Possibilità di lavorare con gas e vapori diversi.

Permeabilità - O_2 a 0% RH



Permeabilità - O_2 a 0% RH

Analisi della resistenza dei singoli strati:

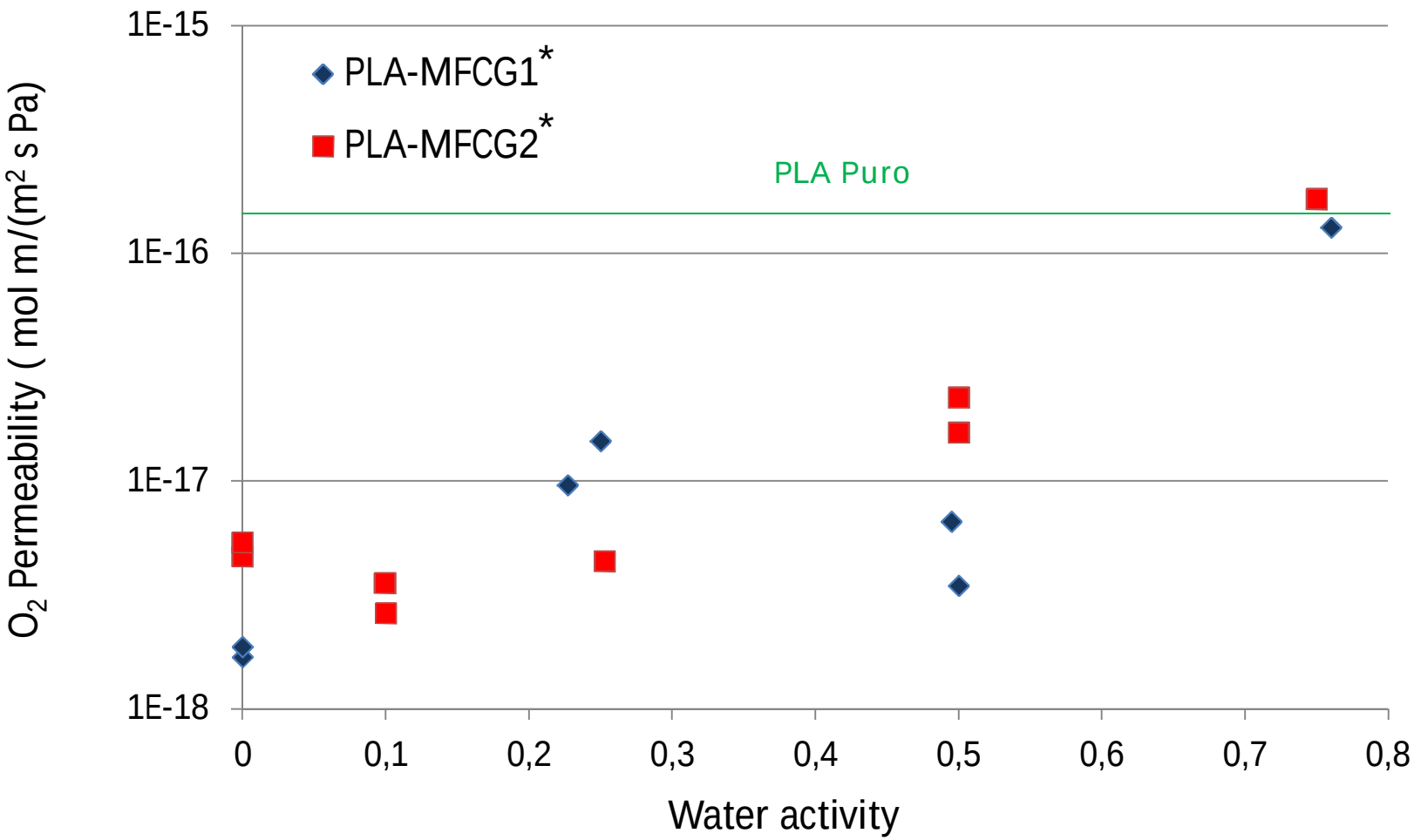


$$P_{MFC} = \delta_{MFC}\left[\frac{1}{(OTR)_{ML}} - \frac{\delta_{PLA}}{P_{PLA}}\right]^{-1}$$

	P (mol/m Pa s)
PLA 4042D + MFC-G1	$1.3 \cdot 10^{-16}$
MFC-G1 (coating)	$4.3 \cdot 10^{-19}$
MFC-G1 (film)	$2.6 \cdot 10^{-19}$

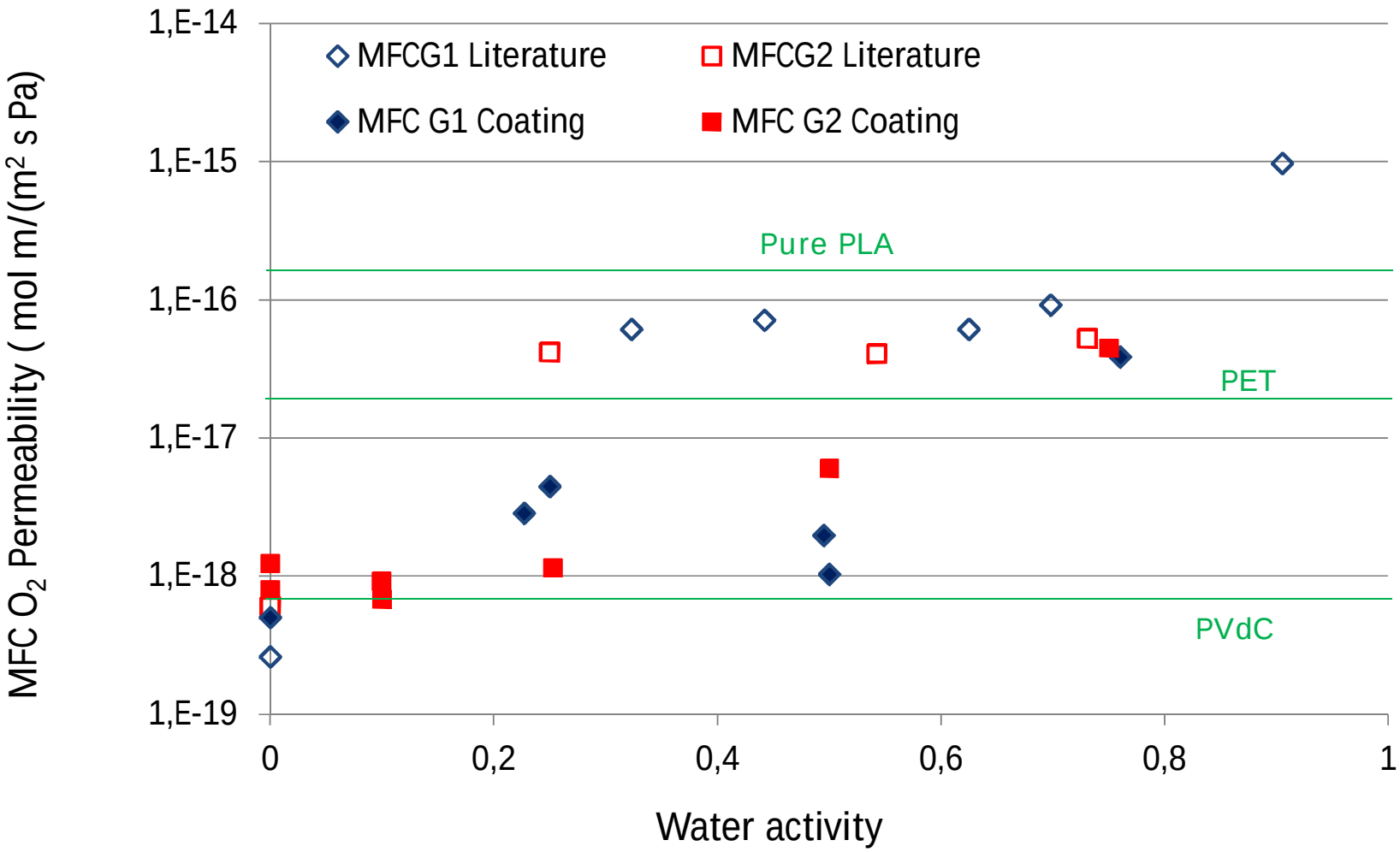
	P (mol/m Pa s)
PLA PolyBio + MFC-G2	$1.4 \cdot 10^{-16}$
MFC-G2 (coating)	$8.1 \cdot 10^{-19}$
MFC-G2 (film)	$6.1 \cdot 10^{-19}$

Permeabilità - O_2 umidificato

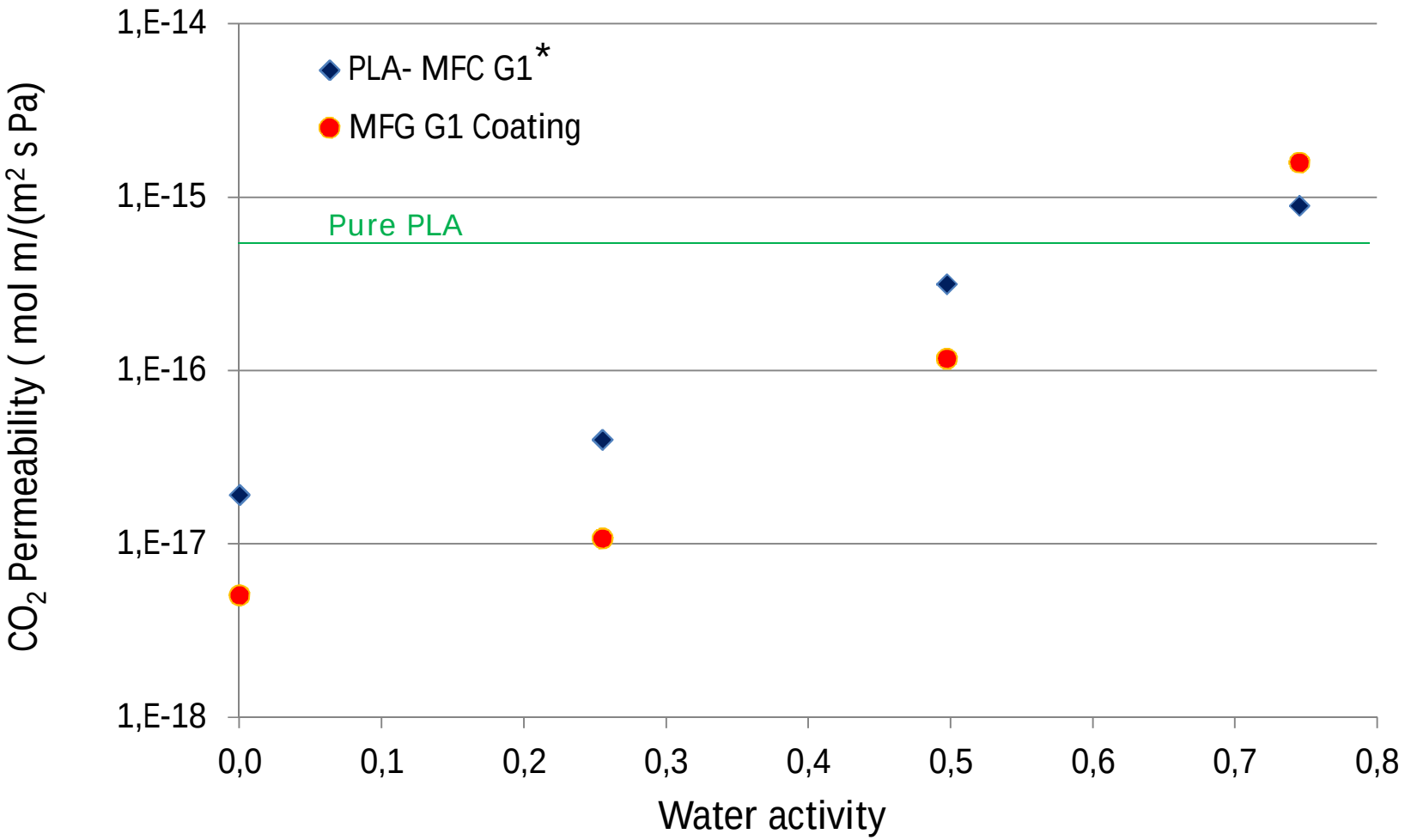


*MFC depositata sul PLA - PolyBio

Permeabilità - O_2 umidificato



Permeabilità - CO_2 umidificato



*Results for MFC coated on PLA - PolyBio

Conclusioni

- L'utilizzo di film di nanocellulosa supportati su biopolimeri permette di:
  - Ridurre la permeabilità di ossigeno del PLA
  - Migliorare la resistenza all'acqua della nanocelluosa.
- Il pretrattamento al plasma del biopolimero permette di ottenere un accoppiamento stabile tra I due substrati senza uso di accoppianti.
- L'approccio ha mostrato funzionare con diversi PLA e diverse generazioni di MFC
- Il materiale multistrato ha mostrato permeabilità all'ossigeno minori di quelle del PET fino ad umidità del 50%.

Sviluppi futuri

- Testare metodi nuovi metodi di accoppiamento possibilmente più adatti ad una implementazione industriale.
- Utilizzare nuove formulazioni per ridurre ulteriormente la permeabilità ed aumentare la resistenza all'umidità.
  - Sistemi multistrato PLA/MFC/PLA - PLA/MFC/Carta
  - Compositi MFC – Nano-argille
  - Considerare l'utilizzo di altri biopolimeri
- Inserire nuove funzionalità all'interno del sistema
  - Proprietà antimicrobiche
  - Indicatori tempo/temperatura
  - ….

Acknowledgements

- Le persone che hanno collaborato alle attività:

Gruppo diffusione in polimeri

- M. Minelli
- M.G. De Angelis
- L. Ansaloni
- C. Mericer

Gruppo Plasma

- V. Colombo
- M. Gherardi
- R. Laurita

Acknowledgements

- Le strutture ed i progetti:

CENTRO INTERDIPARTIMENTALE MAM DI RICERCA INDUSTRIALE
MECCANICA AVANZATA E MATERIALI

INNVENTIA

NewGenPak

coopbox group

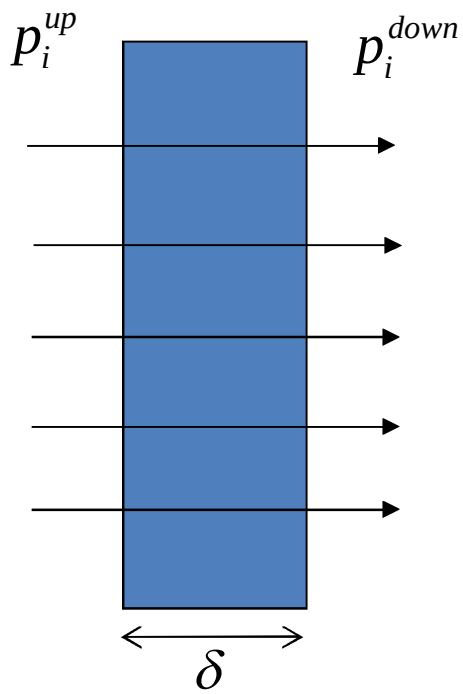
Grazie!!

marco.giacinti@unibo.it

MFC – Proprietà barriera

- ✓ La MFC permette di produrre film con elevata resistenza alla permeazione di gas, in condizioni secche.
- ✓ I valori di permeabilità misurati si aggirano infatti nell'intorno di of 10^{-19} mol/(m Pa s)

$$J_i = \boldsymbol{P}_i \frac{\left(p_i^{up} - p_i^{down}\right)}{\delta}$$



J_i	Flusso per unità di superficie del componente i-esimo attraverso il film mol/(s m^2)
$\boldsymbol{P}$	Permeabilità del componente i-esimo mol/(m Pa s)
p	Pressione parziale del componente a monte (up) e valle (down) del film (Pa)
δ	Spessore del film (m)

Materiali utilizzati - MFC

La nanocellulosa utilizzata è stata fornita di Innventia (SE) in due tipologie

Generation 1:

Bleached sulfite softwood pulp:

40% pino, 60% abete

(emicellulosa 13.8% - lignina 1%)

↓

Trattamento enzimatico

(Paakko et al. Biomacromolecules 2007)

Generation 2:

Sulfite softwood dissolving pulp:

40% pino, 60% abete

(emicellulosa 4.5% e lignina 0.5%)

↓

Carbossimetilazione

(Wagberg et al. Langmuir, 2008)

Trattamento in pressione

MFC – G1

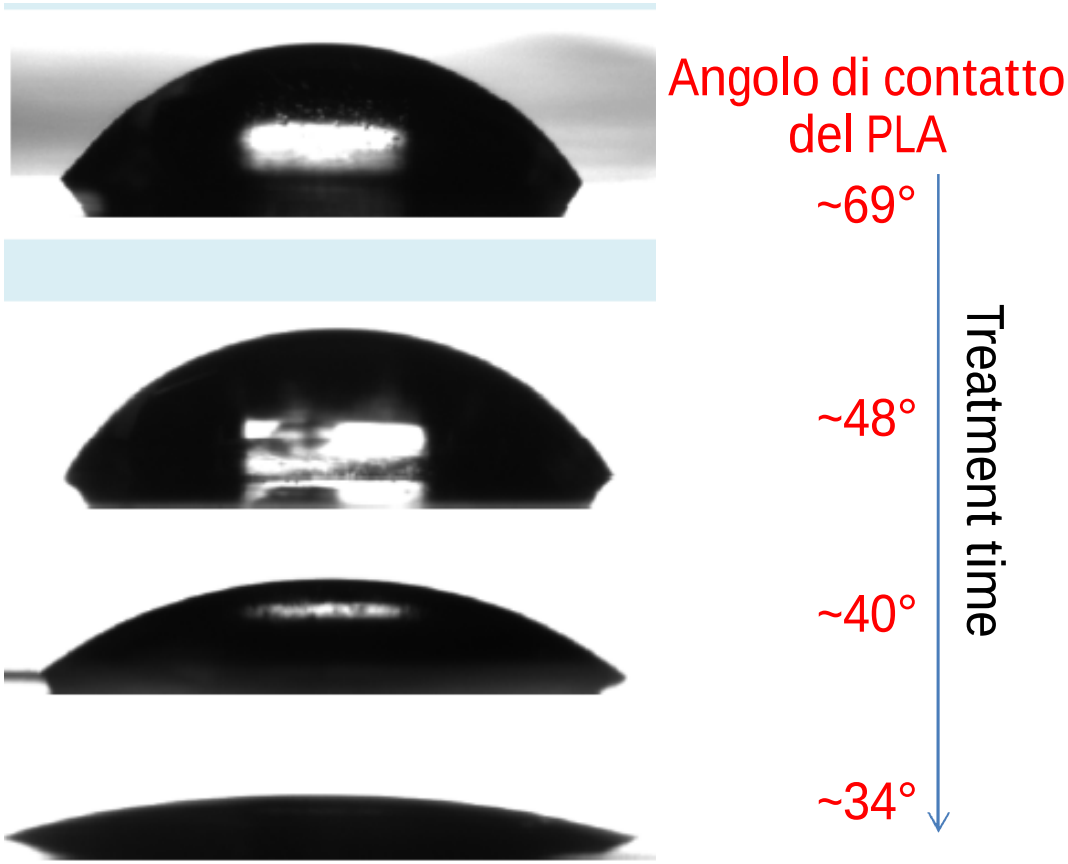
MFC – G2

Preparazione

Il trattamento superficiale del PLA aumenta la bagnabilità dello stesso permettendo l'adesione tra biopolimero e nanocellulosa

Il calo dell'angolo di contatto all'aumentare del tempo di trattamento conferma l'efficienta dello stesso

Risultati equivalenti sono stati ottenuti con tutti i diversi PLA utilizzati.

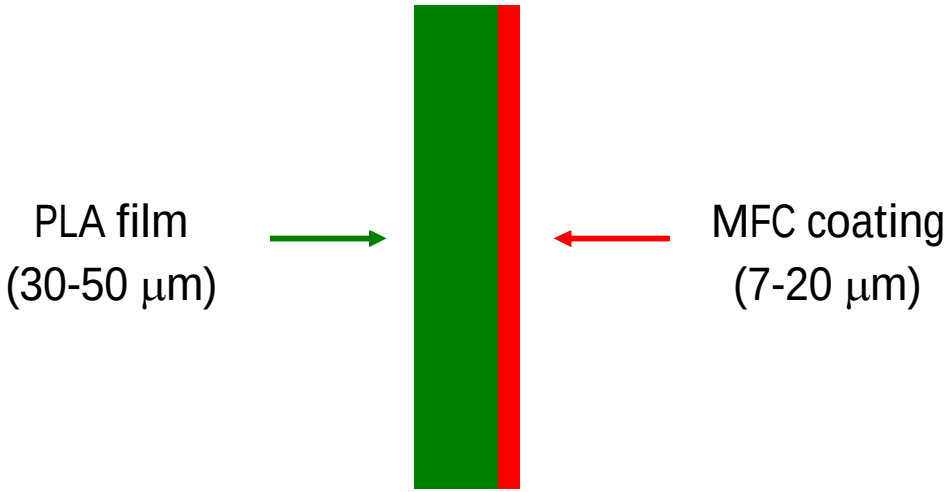


Film characterization

- I diversi provini hanno dimostrato una buona stabilità ed adesione tra biopolimero e nanocellulosa indipendentemente dal tipo di PLA utilizzato

- Lo spessore del film di MFC depositati variava nell'intervallo 7-20 μm.

- I diversi campioni sono stati testati misurando la permeabilità a secco e ad umido di ossigeno ad una temperatura di 35°C.



Permeabilità - O_2 a 0% RH

Esempio di risultati per diversi PLA:

PLA 4042D (44 μm) + MFC-G1 (8 μm)

Permeanza O_2
a 35°C (0% R.H.)

	O.T.R. (mol/m^2 Pa s)
PLA	$3.0. \cdot 10^{-12}$
PLA+MFC-G1	$3.6 \cdot 10^{-14}$

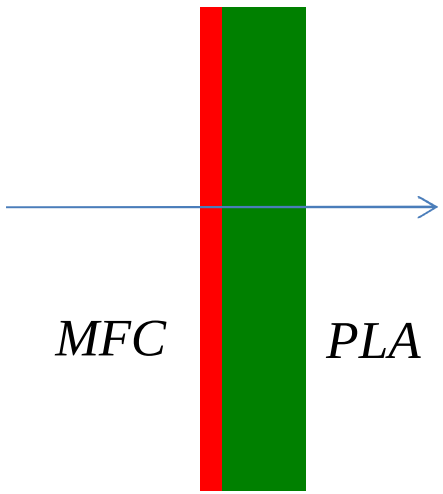
PLA PolyBio (40 μm) + MFC-G2 (7 μm)

Permeanza O_2
a 35°C (0% R.H.)

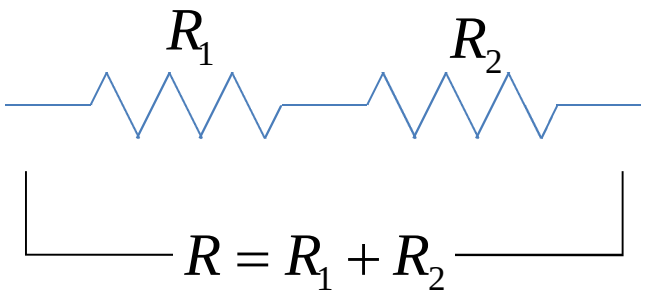
	O.T.R. (mol/m^2 Pa s)
PLA	$3.7 \cdot 10^{-12}$
PLA+MFC-G2	$1.2 \cdot 10^{-13}$

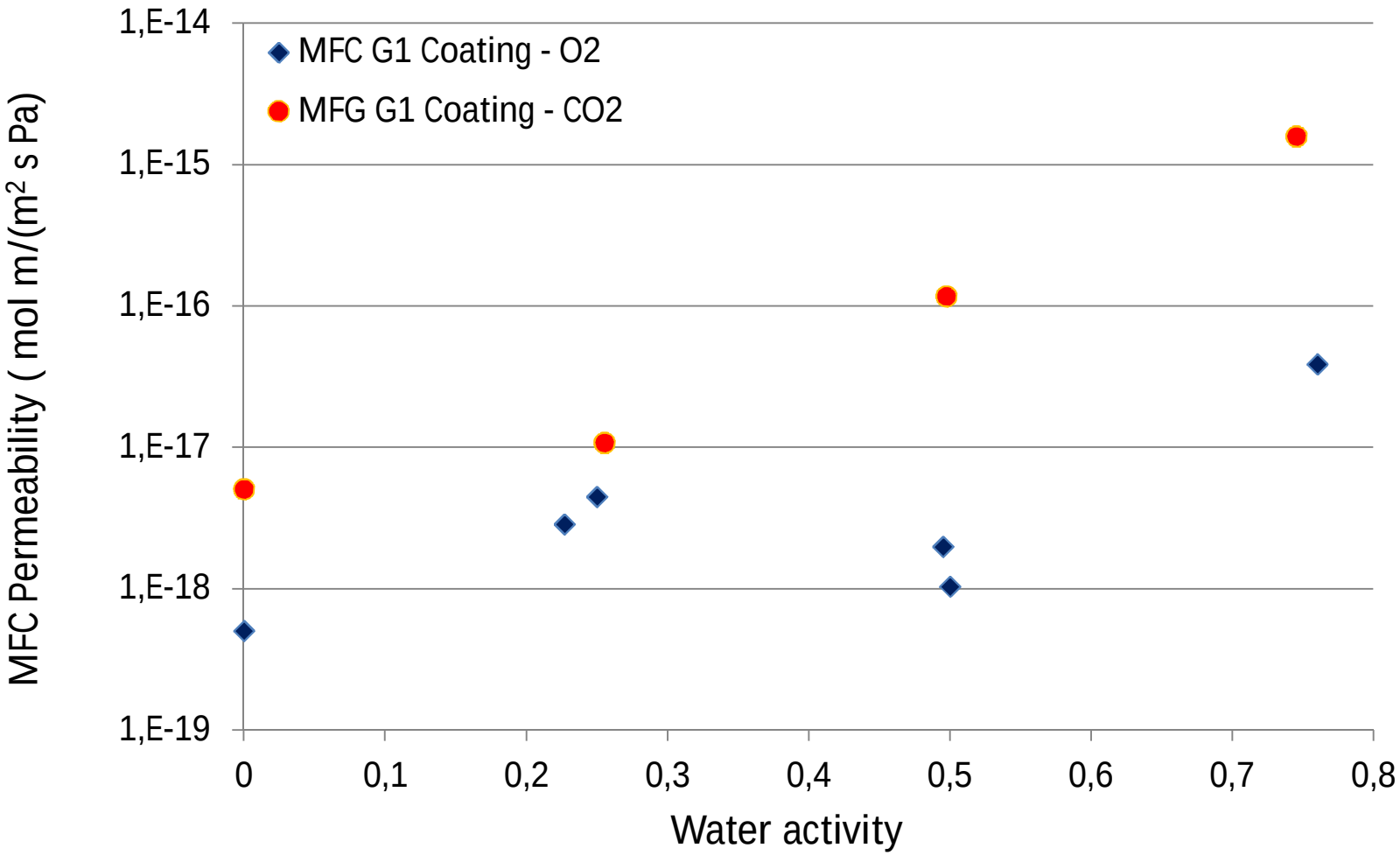
Permeabilità - O_2 a 0% RH

Analisi della resistenza dei singoli strati:



$$\frac{1}{(OTR)_{ML}} = \frac{1}{(OTR)_{PLA}} + \frac{1}{(OTR)_{MFC}} = \frac{\delta_{PLA}}{P_{PLA}} + \frac{\delta_{MFC}}{P_{MFC}}$$



$$P_{MFC} = \delta_{MFC}\left[\frac{1}{(OTR)_{ML}} - \frac{\delta_{PLA}}{P_{PLA}}\right]^{-1}$$

Permeabilità - CO_2 umidificato