



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

DESARROLLO DE COMPÓSITOS DE POLI- (ÁCIDO LÁCTICO) / ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON PROPIEDADES DE BARRERA A GASES

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA**

REMILSON CRUZ REJAS

PROFESOR GUÍA:
JUAN RAÚL QUIJADA ABARCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCK JEAN CHRISTOPHE QUERO
HECTOR AGUILAR BOLADOS
HUMBERTO PALZA CORDERO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Proyecto FONDECYT N° - 1191642

SANTIAGO DE CHILE
2022

RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL TITULO
DE: Magister en Ciencias de la Ingeniería,
Mención Química.
POR: REMILSON CRUZ REJAS
FECHA: 2022
PROFESOR GUIA: Raúl Quijada Abarca

DESARROLLO DE COMPÓSITOS DE POLI- (ÁCIDO LÁCTICO) / ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON PROPIEDADES DE BARRERA A GASES

Nanopartículas de óxido de grafeno (GO) funcionalizadas con dos tipos de alquilaminas (Decilamina (DA) y Octadecilamina (ODA)) fueron sintetizadas a dos temperaturas diferentes; 25°C (GODA1 y GOODA1) y 80°C (GODA2 y GOODA2), las cuales se utilizaron como rellenos para preparar nanocompuestos de PLA y se estudiaron sus propiedades de barrera, mecánicas y térmicas. Mediante un análisis elemental, se determinó que el contenido de nitrógeno para el GO es de 0%, mientras que para el GO funcionalizado este valor ronda entre un 2 y 4%, confirmando la presencia de cadenas alquílicas en este. Las reacciones llevadas a cabo a 80°C (GODA2 y GOODA2) son las que mayores rendimientos másicos mostraron, registrando un 5 y 50% de incremento de la masa total, respectivamente. Estos resultados fueron respaldados mediante los análisis de Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia FT-IR y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Las imágenes de Microscopia Óptica de los nanocompuestos mostraron que el GO modificado tiene mayor afinidad que el GO con la matriz de PLA, observándose buena dispersión a cargas bajas de GO modificado (0.2%), con una tendencia creciente a formar aglomerados para cargas mayores. Además, se observó que las nanopartículas sintetizadas a 80°C se dispersaron mejor en el PLA. Respecto a las propiedades mecánicas, el módulo elástico disminuyó para todos los nanocompuestos de PLA, siendo los preparados con GOODA1 los que mayor disminución presentan, registrando un 12.9% de reducción para cargas de 0.2%. Por otro lado, los nanocompuestos preparados con GODA1 registraron un 6.3% para un 0.7% de carga. Esta disminución se atribuyó principalmente a la formación de aglomerados y a la disminución de la cristalinidad de los compósitos.

En propiedades de barrera, la permeabilidad al oxígeno disminuye progresivamente con el aumento de carga de nanopartículas, siendo los nanocompuestos preparados con GODA2 y GOODA2 los que mejores resultados presentan, registrando disminuciones del 28.6 y 30.4% para cargas de 2%, respectivamente. Por otro lado, la permeabilidad al vapor de agua disminuye en un 36.0 y 50.2%, para cargas de 0.2% de GODA2 y GOODA2, respectivamente; para cargas mayores ya no registran mejoras significativas. Estas mejoras se atribuyeron a la generación de un camino tortuoso por la morfología laminar del GO modificado, alta relación de aspecto; además, del carácter hidrofóbico del GO modificado en el caso de la barrera al vapor de agua. Los resultados del presente trabajo muestran que la adición del GO modificado en el PLA mejora sus propiedades de barrera, y que sus compósitos pueden ser utilizados en el envasado de alimentos.

Dedicado a mis inigualables padres y a mi abuelito.

AGRADECIMIENTOS

En principio quiero agradecer a Dios, por haberme fortalecido siempre durante todo este proceso y hacer que las cosas sucedan en el tiempo y espacio indicado.

A mis queridos padres, Rómulo Cruz y Arminda Rejas, por todo su amor, comprensión y apoyo, nada de esto sería posible sin la ayuda de ellos. A mi querido abuelito, por sus consejos, por el apoyo y el amor incondicional que me brinda. A mis queridas hermanas, Sandra, Miriam, Nelsy y Leidy, por siempre haberme apoyado y haber estado cuando más las necesité; gracias, hermanas. A mis pequeños, Nevil, Elvin, Deyner y Leymi, por alegrar cada día de mi vida. Al resto de mi familia, tíos, tías, primos; sin duda son muchos, pero siempre fueron fundamentales en todo este proceso.

Quiero agradecer de una manera muy especial a mi profesor guía, Raúl Quijada, por todo el apoyo y los conocimientos entregados, sin duda alguna, de su persona no solamente aprendí cuestiones académicas; gracias, profesor. A los profesores Humberto Palza y Frank Quero por sus comentarios y formar parte de esta comisión, a Héctor Aguilar por su colaboración y predisposición constante para el desarrollo de este trabajo. A Felipe Olate, por todo su apoyo y por la buena onda. A Juan Benavides (Juanito), que sin duda alguna fue una pieza fundamental para la realización del presente trabajo. A Nisar, por sus comentarios y sugerencias. También agradezco a Gina Madariaga, Celinda Inda y Erika Jorquera, por la gran labor que desempeñan y por su colaboración.

Al resto de mis amigos y compañeros del laboratorio de Polímeros, sin duda alguna hicieron que mi estadía sea muy agradable; especialmente a Pedro por la buena onda y buscarles siempre el lado divertido a las cosas, a Carolina Angulo por preocuparse y estar al pendiente en los tiempos difíciles.

A mis amigos de universidad, Ali, Kevin, Ignacio, Lorena, Diego, Sebastián por la buena onda y los agradables momentos que hicieron que esta etapa de mi vida fuera mucho más agradable.

A René Ugarte por el apoyo incondicional que me brindó durante todo este tiempo y a todas las personas que de manera directa o indirecta me apoyaron.

A Eduardo Nuñez y Yasser por permitirme ser parte del gran equipo de Polifusión.

Finalmente quiero agradecer al Proyecto FONDECYT N° - 1191642 por el apoyo económico para la realización de este trabajo de tesis.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES GENERALES	1
1.2. TIPOS DE MATERIALES POLIMÉRICOS	4
1.2.1. Polímeros convencionales	4
1.2.2. Polímeros biodegradables.....	5
1.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	8
1.4.1. Nanorellenos	8
1.4.2. Métodos de preparación de Nanocompósitos	10
1.5. PROPIEDADES TÉRMICAS DE POLÍMEROS	12
1.5.1. Cristalinidad.....	12
1.5.2. Propiedades térmicas.....	13
1.5.3. Degradación térmica.....	14
1.6. PERMEABILIDAD EN POLÍMEROS.....	15
1.5.1. Mecanismo general de permeación	15
1.5.2. Volumen libre y difusión en polímeros	19
1.5.3. Permeabilidad en nanocompósitos poliméricos	21
1.7. PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS	26
1.7.1. Propiedades mecánicas en nanocompósitos	29
1.8. GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO	31
1.8.1. Funcionalización del óxido de grafeno	34
1.8.2. Nanocompuestos poliméricos en base a GO	37
CAPÍTULO II. HIPÓTESIS DEL TRABAJO	40
CAPÍTULO III. OBJETIVOS	41
3.1. OBJETIVO GENERAL	41
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA.....	42
4.1. MATERIALES	42
4.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN	42
4.2.1. Producción de óxido de grafeno	42

4.2.2. Modificación química del óxido de grafeno	43
4.2.3. Preparación de nanocompuestos de PLA/GO-DA y PLA/GO-ODA.....	43
4.2.4. Técnicas de Caracterización.....	44
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES	48
5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	48
5.1.1 Difracción de rayos X	49
5.1.3 Análisis elemental	51
5.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	52
5.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	53
5.2.1 Propiedades térmicas.....	55
5.2.2 Propiedades mecánicas	57
5.2.3 Propiedades de barrera	61
5.2.4 Estabilidad térmica del PLA y sus compositos	66
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	68
CAPÍTULO VII. GLOSARIO Y NOMENCLATURA	69
7.1 Glosario de términos	69
7.2 Nomenclatura	70
Bibliografía.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Permeabilidad de gases en algunas películas polimericas [56].	21
Tabla 1. 2 Propiedades mecánicas de diferentes biopolímeros y polímeros convencionales.	28
Tabla 5. 1 Tabla comparativa de cantidades másicas obtenidas a diferentes condiciones de reacción después de la funcionalización. Para todas las reacciones químicas se utilizaron inicialmente 2 [g] de GO.	48
Tabla 5. 2 Distancias interlaminares de las diferentes muestras.	50
Tabla 5. 3 Análisis elemental de GO y GO modificado.	51
Tabla 5. 4 Propiedades térmicas de PLA y sus compósitos con diferentes cargas de GO modificado tomados de las curvas DSC.....	57
Tabla 5. 5 Propiedades mecánicas de PLA y sus compósitos con diferentes cargas de GO modificado, Módulo de Young y Límite Elástico obtenidos de los ensayos de tensión-deformación.....	59
Tabla 5. 6 Permeabilidad al vapor de agua del PLA y sus compósitos	63
Tabla 5. 7 Permeabilidad al oxígeno del PLA y sus compositos	65

Tabla 5. 8 Efecto del tipo de nanopartículas en la temperatura de degradación on-set (5%), peak y off-set (final) de degradación.	67
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Producción mundial de plásticos en millones de toneladas y % de incremento en el periodo 2011-2017 [1].	1
Figura 1. 2. Distribución global de producción de plástico en el mundo 2017 [1].	2
Figura 1. 3 Demanda de plástico en los diferentes segmentos de la industria Europea [1].	2
Figura 1. 4 Propiedades generales requeridas para materiales de embalaje [4].	3
Figura 1. 5 Materiales utilizados en la industria del embalaje [9].	4
Figura 1. 6 Clasificación de biopolímeros utilizados en la industria del embalaje [6].	5
Figura 1. 7 Rutas de síntesis para la producción de PLA a partir de L- y D- ácido láctico [14].	6
Figura 1. 8 Estereoisómeros del ácido láctico (LA) [14].	7
Figura 1. 9 Principales aplicaciones del PLA [15].	7
Figura 1. 10 Tipos de nanopartículas utilizadas en el envasado de alimentos [6].	9
Figura 1. 11 Pasos para la formación de nanocompuestos mediante (a) polimerización in situ, (b) intercalación en solución (c) intercalación en estado fundido [38].	11
Figura 1. 12 Esquema representativo de regiones cristalinas y amorfas de un polímero semicristalino [39].	12
Figura 1. 13 Curva de análisis TGA de PLA y sus compósitos a) PLA/CNW [51], b) PLA/GO.	15
Figura 1. 14 Mecanismo general de transferencia de masa en polímeros [52].	16
Figura 1. 15 Perfiles de concentración de transporte de masa a través de un material de embalaje [3].	16
Figura 1. 16 Representación esquemática del proceso de difusión de una molécula de gas a través del volumen libre en un polímero [59].	19
Figura 1. 17 Representación del proceso de difusión de moléculas de gas a través de nanocompuestos poliméricos [55].	22
Figura 1. 18 Predicción de la relación de permeabilidad mediante el modelo de Nielsen para diferentes valores de relación de aspecto, (α) [55].	24
Figura 1. 19 Ilustración de un modelo de membranas de barrera con hendiduras espaciadas aleatoriamente [62].	25
Figura 1. 20 Comparación entre los datos experimentales sobre P_{O_2} y el modelo de Cussler para la permeabilidad relativa (R_p) en términos de nivel de cargas de GO [68].	26
Figura 1. 21 Curva típica de esfuerzo-deformación para polímeros termoplásticos [39].	27

Figura 1. 22 Módulo elástico medido experimentalmente y predicciones teóricas mediante el modelo de Guth, Halpin-Tsai para nanocompuestos de (NBR/arcilla) [32].	31
Figura 1. 23 Ilustración del Grafeno y las posibles estructuras que da origen [84].	32
Figura 1. 24 Estructura química del óxido de grafeno [100].	33
Figura 1. 25 Métodos de síntesis del óxido de grafito (GO) por oxidación química [84].	34
Figura 1. 26 Mecanismo de reacción de amidación del óxido de grafeno (GO).	35
Figura 1. 27 Mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica del óxido de grafeno (GO).	35
Figura 1. 28 Funcionalización del óxido de grafeno (GO) con alcohol polivinílico (PVA) mediante una reacción de esterificación [114].	36
Figura 1. 29 Ilustración esquemática de la reducción de GO-PVA con hidracina [113].	36
Figura 1. 30 Conductividad eléctrica frente al contenido de relleno para nanocompuestos de PET/rGO y compuestos de PET/grafito [90].	38
Figura 1. 31 Efecto del contenido de GO sobre la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) en películas de nanocompuestos PI/GO [124].	39
Figura 4. 1 Esquema de producción de Óxido de Grafeno (GO) [103].	43
Figura 4. 2 Esquema de la modificación química del GO con alquil-aminas, adaptado de [129].	43
Figura 4. 3 Preparación de nanocompósitos de PLA/GO modificado mediante mezclado en fundido.	44
Figura 5. 1 Patrones de difracción de rayos X del Grafito, GO, GO-ODA1, GO-ODA2, GO-DA1 y GO-DA2.	49
Figura 5. 2 Espectro FT-IR de a) GO, DA, GO-DA1 y GO-DA2. b) GO, ODA, GO-ODA1 y GO-ODA2.	51
Figura 5. 3 Curvas TGA para el GO y GO modificado registrado a 10 °C min ⁻¹ bajo atmosfera de N ₂ .	52
Figura 5. 4 Imágenes de microscopia óptica para nanocompósitos A) PLA-GOODA1, B) PLA-GOODA2 C), PLA-GODA1 D) PLA-GODA2 y E) PLA-GO.	54
Figura 5. 5 Distribución de tamaño de partículas para nanocompósitos preparados con cargas de nanopartículas de A) 0.2%, B) 0.7% y C) 2%.	55
Figura 5. 5 Curvas DSC correspondiente al segundo calentamiento para el PLA y compósitos de PLA/GO modificado y PLA/GO para cargas de 0.2 y 2%.	56
Figura 5. 6 Curvas esfuerzo deformación del PLA y sus nanocompuestos.	58
Figura 5. 7 Efecto de la carga de nanopartículas sobre el módulo elástico de nanocompósitos de PLA.	59
Figura 5. 8 Efecto de la carga de nanopartículas sobre el Límite elástico de nanocompósitos de PLA.	60

Figura 5. 9 Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVT) en nanocompuestos de PLA.	62
Figura 5. 10 Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno (PO ₂) en compósitos de PLA.	64
Figura 5. 11 Curvas TGA del PLA y compositos con cargas de 0.2% de GO modificado.	66

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES GENERALES

En la segunda mitad del siglo XX, los plásticos se convirtieron en uno de los productos más utilizados debido a sus propiedades físicas y químicas que permitieron su aplicación en las diferentes áreas de los materiales, tales como embalaje, construcción, agricultura, electricidad, entre otros. Hoy en día es una de las industrias más importantes, que causa un impacto directo en la economía global. En el 2017 la producción mundial fue de 348 millones de toneladas, alcanzando un incremento del 3.9% con respecto al año anterior. En la Figura 1.1, se muestra la producción mundial de plástico y el porcentaje incrementado en el periodo 2011-2017 [1].



Figura 1. 1. Producción mundial de plásticos en millones de toneladas y % de incremento en el periodo 2011-2017 [1].

En la Figura 1.2 se muestra la distribución global de la producción de plástico, siendo Asia y Europa los principales productores en el mundo con 50.1% y 18.5%, respectivamente; mientras que en América Latina únicamente se produce un 4%. Entre los países productores de plástico, se destaca China con el mayor volumen de producción representando un 29.4% del total.

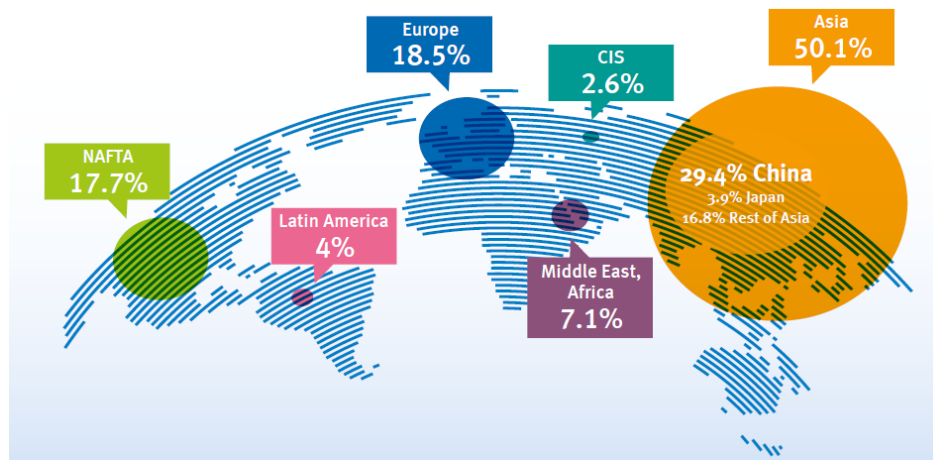


Figura 1. 2. Distribución global de producción de plástico en el mundo 2017 [1].

Los plásticos constituyen una familia extremadamente grande de los materiales con diferentes características y funciones. Gracias a su versatilidad, estos pueden ofrecer soluciones personalizadas para una amplia variedad de necesidades en diferentes aplicaciones y sectores de nuestra sociedad moderna [2]. Por tanto, la demanda se incrementa de manera exponencial con el transcurso de los años, como ya se mostró previamente.

En la Figura 1.3 se muestra la demanda de plástico en los diferentes segmentos de la industria europea registrada en el año 2017. El sector del embalaje es el mercado con mayor demanda con un 39.7%, seguida por el sector de la construcción con 19.8%; mientras que la demanda para aplicación en la agricultura es la más baja, representando un 3.4% [1].



Figura 1. 3 Demanda de plástico en los diferentes segmentos de la industria Europea [1].

La industria del embalaje es una de las más dinámicas y amplia del mundo, ya que sirve a la mayoría de las ramas industriales, particularmente en el área de alimentos y bebidas. El empaque está diseñado para contener y proteger el alimento de condiciones desfavorables internas o externas, y contribuye a una distribución y consumo eficientes [3]. Debe prevenir la contaminación microbiana y actuar como una barrera al vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono y otros compuestos volátiles; debe crear condiciones fisicoquímicas adecuadas para los productos, estos son esenciales para obtener una vida útil satisfactoria y mantener la calidad y seguridad de los alimentos. Además, deben cumplir con los requerimientos básicos de propiedades como las mecánicas, ópticas y térmicas de los materiales de embalaje [4]–[6]. En la Figura 1.4 se muestran los requerimientos generales en la industria del embalaje.

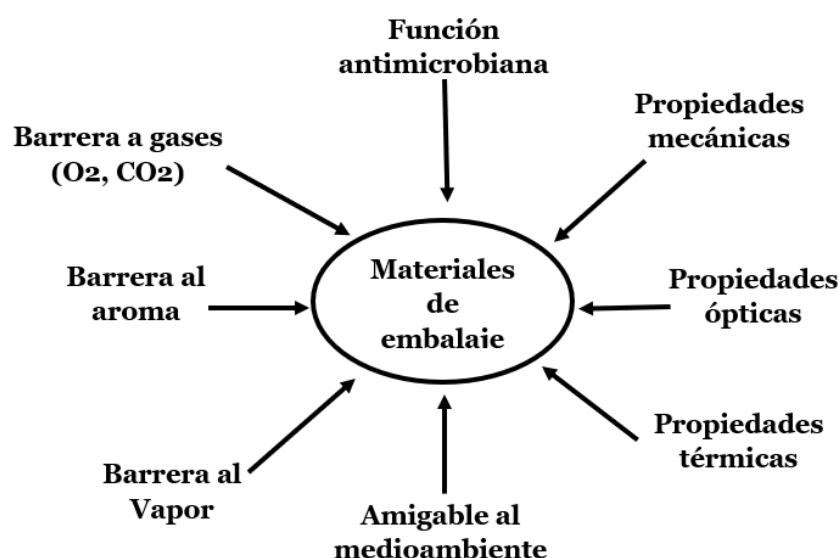


Figura 1. 4 *Propiedades generales requeridas para materiales de embalaje* [4].

Los productos alimentarios siempre se han empacado en una amplia gama de materiales, tales como plástico, papel, cartón, vidrio y metales o una combinación de los mismos, que se utilizan con la finalidad de cumplir funciones y requerimiento de los alimentos envasados [4], [7], [8]. La selección de materiales de embalaje para esta industria se realiza de acuerdo con los requisitos de los productos alimentarios, considerando factores como la capacidad de impresión, el procesado, sellado térmico, la resistencia, las propiedades de barrera (barrera de agua y gases), rentabilidad, sostenibilidad y requisitos legales [8].

En la actualidad, los plásticos, papel y cartón son los materiales más utilizados en el envasado de alimentos, representando un 37% y 34% del mercado total como se muestra en la Figura 1.5. Los plásticos pueden clasificarse a su vez en flexibles y rígidos [9].

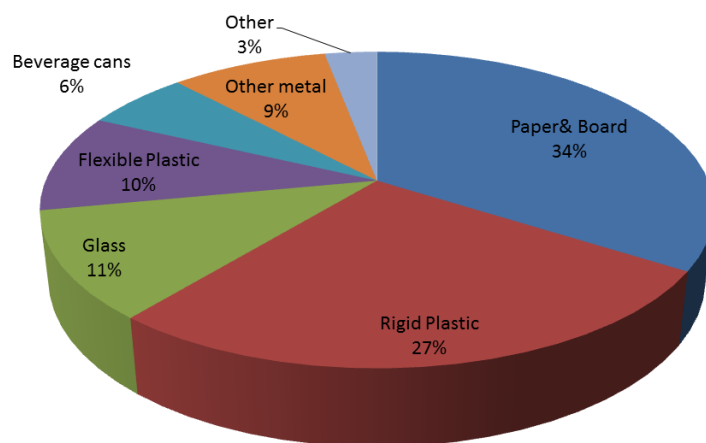


Figura 1.5 Materiales utilizados en la industria del embalaje [9].

1.2. TIPOS DE MATERIALES POLIMÉRICOS

1.2.1. Polímeros convencionales

En los últimos tiempos, los polímeros derivados de recursos fósiles se han utilizado cada vez más como materiales de embalaje debido a su gran disponibilidad a un costo relativamente bajo; además, presentan buenas propiedades mecánicas, alta barrera a gases como al oxígeno, dióxido de carbono, compuesto aromático, y tienen buena procesabilidad y sellabilidad térmica [10]. Los polímeros termoplásticos son los más utilizados en el envasado de alimentos, que incluyen polipropileno (PP), polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), poliamidas (PA), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), estireno butadieno (SB), materiales a base de celulosa, acetato de polivinilo (PVA), entre otros [10], [11].

Posterior a la vida útil de estos materiales de embalaje, es deseable la reciclabilidad o la biodegradación en un período de tiempo razonable sin causar problemas ambientales. Ninguna de estas alternativas son practicable para los plásticos convencionales; respecto al reciclaje, a menudo es impracticable ya que están contaminados por alimentos y sustancias biológicas después de su uso y no pueden recuperarse de una manera económicamente viable, lo que con frecuencia conduce a vertederos causando un gran impacto ambiental [4], [11]. Esta creciente preocupación medioambiental ha llevado a que los materiales de embalaje se produzcan para ser respetuosos con el medio ambiente. En consecuencia, la biodegradabilidad ahora es un requisito y un atributo fundamental. El uso de biopolímeros podría ser una de las alternativas prometedoras para disminuir el impacto ambiental, ya que generalmente derivan de fuentes renovables y se descomponen para producir principalmente dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O) [12].

1.2.2. Polímeros biodegradables

Los biopolímeros son macromoléculas que consisten en repeticiones de unidades monoméricas que están unidas covalentemente, formando moléculas en forma de cadena. El prefijo "bio" denota que son biodegradables y que a menudo las fuentes son organismos vivos. Por lo tanto, pueden degradarse o descomponerse mediante la acción de organismos naturales, dejando subproductos orgánicos como el dióxido de carbono y el agua, estos no tienen un efecto perjudicial de gran impacto en el medio ambiente [6]. Algunos factores como el tipo de enlace químico, las condiciones del medio definen si los microorganismos pueden biodegradar el material y en qué momento [10].

Los biopolímeros se pueden clasificar en dos grandes grupos (naturales y sintéticos). Las principales fuentes de los biopolímeros naturales son los carbohidratos y las proteínas; mientras que, los biopolímeros sintéticos necesitan un proceso adicional para ser sintetizados como la fermentación microbiana (por ejemplo, polihidroxialcanoatos (PHA)); sintetizados convencional y químicamente a partir de biomasa y derivados de petróleo (por ejemplo, PLA, PVA, PCL). En la Figura 1.6 se presenta la clasificación de los biopolímeros más utilizados en la industria del embalaje.

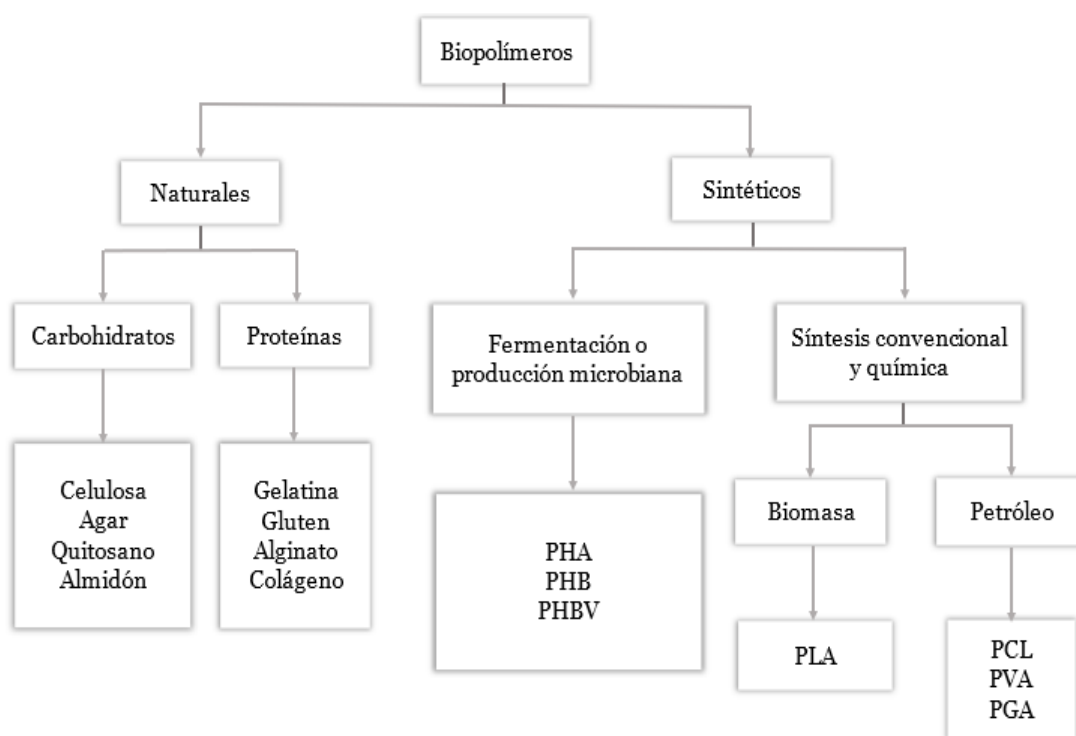


Figura 1. 6 Clasificación de biopolímeros utilizados en la industria del embalaje [6].

Los biopolímeros se han considerado como materiales alternativos a los plásticos convencionales para el uso en la industria del embalaje, debido a las ventajas mencionadas como la biodegradación y son renovables [4], [13]. Inicialmente, los biopolímeros naturales eran los más usados, entre los que más destacan están el almidón, celulosa y

quitosano; los derivados de carbohidratos, como gelatina, gluten, alginato y colágeno. Hoy en día, la tecnología ha llevado a la formación de biopolímeros sintéticos que incluyen ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiratos (PHB), policaprolactona (PCL), ácido poliglicólico (PGA), alcohol polivinílico (PVA), entre otros [4].

El Ácido Poliláctico (PLA) es un polímero de tipo poliéster alifático, biodegradable derivado de fuentes renovables como el maíz, la papa y la caña de azúcar [14], [15]. Fue sintetizado por primera vez en 1932 por Carothers, mediante el calentamiento del ácido láctico (LA) al vacío mientras eliminaba el agua formada. Este PLA producido se caracterizaba por tener un bajo peso molecular (M_w) con propiedades débiles, vidrioso y frágil [16], [17]. Hoy en día, existen múltiples formas de sintetizarlo, sin embargo, ninguna de ellas es fácil de ejecutar. La policondensación, polimerización de apertura de anillo y métodos directos como la deshidratación azeotópica y la polimerización enzimática son los métodos existentes para preparar el PLA [15], [18]. En la Figura 1.7 se muestra un resumen de los métodos de producción de PLA.

Actualmente, la polimerización directa y la polimerización de apertura de anillo son los mecanismos de producción más utilizadas [15], [16]. NatureWorks LLC es uno de los principales productores de PLA, con una capacidad de 150,000 toneladas métricas al año, mediante la técnica de la polimerización de apertura de anillo [14].

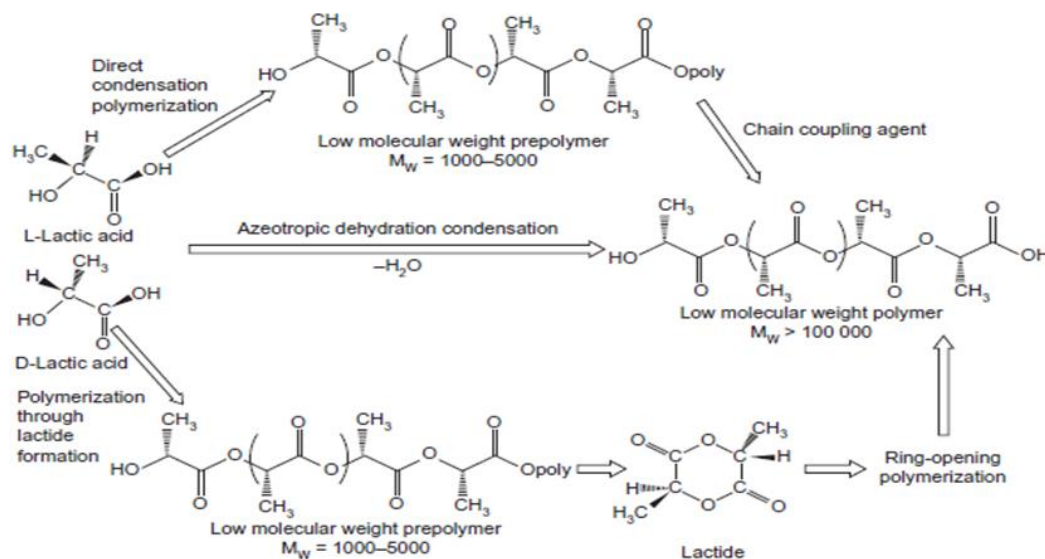


Figura 1. 7 Rutas de síntesis para la producción de PLA a partir de L- y D- ácido láctico [14].

El ácido láctico (LA), también conocido como ácido 2-hidroxipropiónico, es el monómero para producir PLA. Este monómero existe como dos estereoisómeros, en sus formas de L- y D-Ácido láctico [14], [18]. La Figura 1.8 muestra las diferentes estructuras químicas de estos dos isómeros, los cuales tienen un impacto directo en las propiedades del PLA

sintetizado. Respecto a los métodos de producción de LA, los principales son la fermentación bacteriana de carbohidratos y la síntesis química [14]. La fermentación bacteriana es el proceso industrial preferido y más utilizado por NatureWorks LLC y Corbion. Por otro lado, la síntesis química tiene muchas limitaciones que incluyen la baja capacidad de producción, la incapacidad de producir solo el isómero L-LA deseado y los altos costos de fabricación [19].

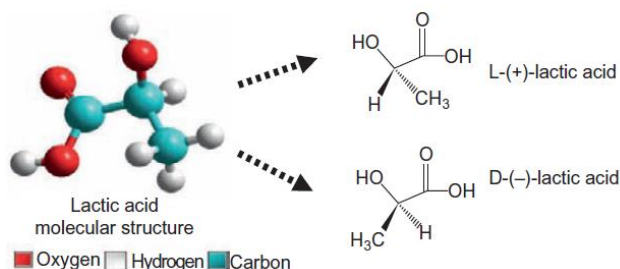


Figura 1. 8 Estereoisómeros del ácido láctico (LA) [14].

Los estereoisómeros del ácido láctico (L y D) se pueden polimerizar en ácido poli-(L-láctico) (PLLA) y ácido poli-(D-láctico) (PDLA), respectivamente. Además, estas dos formas se pueden combinar para dar lugar a un meso-complejo, llamado ácido poli-(D-L-láctico) (PDLLA), que depende de la composición de los enantiómeros L y D [18].

El uso del PLA inicialmente estaba direccionado únicamente a aplicaciones biomédicas (Andamios, fijación de tejidos, portador de drogas, entre otros.), debido a su alto costo y baja disponibilidad. En la actualidad es el polímero de base biológica y biodegradable más utilizado en las diferentes áreas de la industria como ser: envasado de alimentos, usos domesticas (fibras, textiles, utensilios de servicio), embalaje desechable de un solo uso (botellas, vasos de bebidas frías, bandejas termoformadas y contenedores de tapas, envases de blíster, películas flexibles) y películas de remediación ambiental (macetas) [14], [15]. En la Figura 1.9 se resume las principales aplicaciones del PLA.



Figura 1. 9 Principales aplicaciones del PLA [15].

1.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Los nanocompuestos poliméricos son una alternativa prometedora para obtener nuevos materiales con nuevas y mejoradas propiedades, no solo en el ámbito de la investigación, sino también en el área comercial, dadas las múltiples aplicaciones que pueden tener en diferentes industrias como la automotriz, embalaje, aeroespacial, electrónica, entre otras. [20]. Los nanocompósitos se definen como una mezcla multifásica (varias fases), compuesto de una fase continua (matriz polimérica) y una fase dispersa (relleno); estos rellenos pueden ser partículas inorgánicas u orgánicas, que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico (1-100 nm) con diferentes geometrías (fibras, esferas, partículas) [21], [22]. Debido a su tamaño nanométrico, estos materiales poseen una relación de aspecto muy grande, y una elevada actividad superficial. Cuando se agregan a los polímeros compatibles, los nanomateriales pueden mejorar drásticamente las propiedades de los nanocompuestos resultantes, como la mecánicas, térmicas, barrera, etc. [23], [24].

Otro concepto derivado de lo anterior es el de los bionanocompósitos, donde la fase continua está constituida por un biopolímero reforzada con nanopartículas (fase dispersa) [25], [26]. Los bionanocompuestos, son una alternativa viable para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los biopolímeros [4]. Se han utilizado diferentes tipos de rellenos y biopolímeros para producir estos materiales: Por ejemplo, Paul y col. [27] investigaron la incorporación de montmorillonita (MMT) en una matriz de PLA, obtuvieron una mejora en las propiedades mecánicas de aproximadamente un 60%, la permeabilidad al oxígeno mejoro un 50% para un 4% de MMT comparado con el PLA puro. Por otro lado, se informó el uso de óxido de grafeno térmicamente reducido (rGO) como película de barrera impermeable y revestimiento protector en el PLA. La película rGO exhibió una propiedad de barrera excepcional hacia diferentes gases como el He, H₂, vapor de agua y ácido HF [28]. Los compuestos multifuncionales usando PLLA y nanodiamantes funcionalizados con octadecilamina (ND-ODA) también han sido estudiados, obteniendo un aumento de 200% en el módulo de Young y de 800% en la dureza a un contenido de 10% en peso [29]. Además, se sintetizaron óxido de grafeno modificado con ácido poliláctico (GO-g-PDLA), a través de la polimerización por apertura de anillo, mostraron que un cristal estereocomplejo podría formarse entre PLLA y GO-g-PDLA, el GO tiene un efecto nucleante heterogéneo [30]. Finalmente, se han desarrollado nanocompuestos de PLA que contienen nanoarcillas activas, es decir, para la eliminación de oxígeno, basadas en la incorporación de compuestos metálicos y extractos naturales [31].

1.4.1. Nanorellenos

Debido al tamaño reducido de los nanorrellenos, existe una mejora significativa en el área superficial. Esto es altamente deseable porque la particularidad de los nanocompósitos se basa principalmente en la inmensa área superficial de los rellenos, lo que da como

resultado una amplia área de interfaz entre la matriz polimérica y el nanorelleno. Como consecuencia de ello, se tiene una modificación de la movilidad molecular y el comportamiento de relajación, mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas, magnéticas y de barrera, de los nanocompuestos. Esto es deseable especialmente para aplicaciones en la industria del embalaje; los materiales nanocompuestos están diseñados para tener la capacidad de soportar tensiones mecánicas y térmicas durante el procesamiento, transporte y almacenamiento de alimentos [25].

Los nanorrellenos más utilizados en esta industria se pueden clasificar en dos grupos como se muestra en la Figura 1.10; orgánicos e inorgánicos. Las nanopartículas orgánicas que más sobresalen son: nanocelulosa, nanocristales de quitosano y almidón, mientras que entre las nanopartículas inorgánicas se tiene: nanoarcillas en capas, óxido metálicos (ZnO, TiO₂, CuO, MgO, Ag₂O), metálicas (Ag, Au, Cu) y a base de carbono como el óxido de grafeno (GO) y nanotubos de carbono [6].

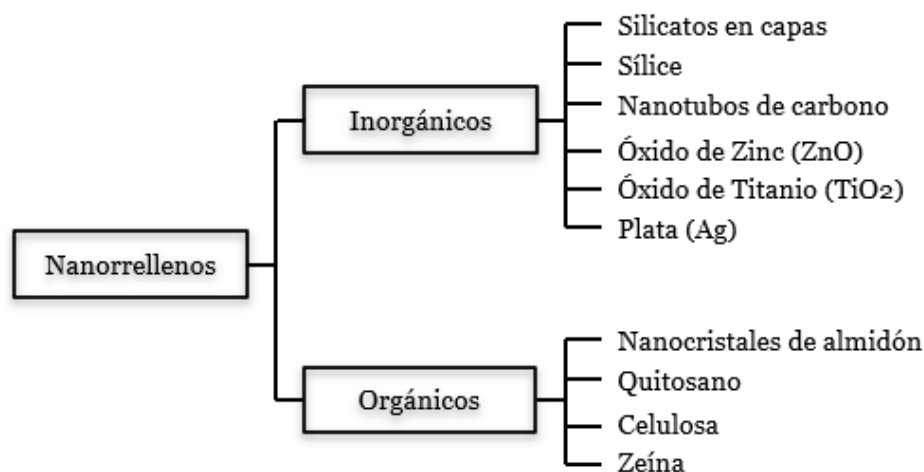


Figura 1. 10 Tipos de nanopartículas utilizadas en el envasado de alimentos [6].

Hasta ahora, los nanorefuerzos más investigados son las arcillas [27], [31]–[33]. Esto se debe principalmente a que se produce de forma natural en la corteza terrestre, es abundante, bajo costo de producción y proporciona un refuerzo significativo a los materiales nanocompuestos [34]. Por otro lado, las nanopartículas a base de carbono como el óxido de grafeno (GO) y los nanotubos de carbono (CNT) han sido ampliamente investigados, estos tipos de rellenos se suelen agregar a los biopolímeros con la finalidad de mejorar las propiedades de barrera, mejorar las propiedades mecánicas, aumentar la velocidad de biodegradación, aumentar la conductividad térmica y eléctrica para diferentes aplicaciones, como ser: biomédicas, automotrices, de embalaje y electrónicos [31].

Como se mencionó previamente, una propiedad fundamental a considerar en los nanocompuestos es la relación de aspecto de los nanorrellenos (α), que depende de la geometría de la nanopartícula y se puede expresar mediante diferentes expresiones

matemáticas. En el caso de las nanoláminas, la razón de aspecto puede ser la relación entre el área superficial y las dimensiones o simplemente el cociente entre largo y ancho de la nanopartícula, como indica la ecuación (1.1) [24].

$$\alpha = \frac{L}{w} \quad (1.1)$$

donde L es el largo de la nanopartícula y w es el espesor.

1.4.2. Métodos de preparación de Nanocompuestos

Existe una gran variedad de métodos para formular nanocompuestos, entre los métodos más sobresalientes se tiene: polimerización in situ, exfoliación de soluciones e intercalación en estado fundido o extrusión (Figura 1.11).

- a) **Polimerización in situ:** En este método las nanopartículas se agregan al medio de polimerización y luego se polimerizan a través de calor, radiación o catalizador. A medida que las cadenas poliméricas comienzan a crecer, generando enlaces covalentes entre la matriz y las nanopartículas, estas se van dispersando entre las cadenas del polímero, obteniendo una excelente dispersión de las partículas y una mejora en las propiedades finales del polímero. La desventaja del método es el uso de solventes y el elevado costo, lo que hace difícil la escalabilidad a nivel industrial [35].
- b) **Intercalación en solución:** En este método, las nanopartículas son dispersadas en un solvente (en donde el polímero sea soluble). La mezcla obtenida es agitada para dispersar los nanorrellenos en la matriz polimérica para luego remover el solvente, quedando el polímero con las nanopartículas incorporadas. Como el método anterior, el uso de solventes es una de las grandes desventajas del procesamiento en solución, éstos generalmente son tóxicos para el ser humano y contamina el medioambiente, limitando la aplicación a escala industrial [35], [36].
- c) **La intercalación en fundido:** Este método es el más preferido para preparar nanocompuestos poliméricos en matrices termoplásticas y elastoméricas [37]. En esta técnica, los nanorrellenos se adicionan cuando el polímero se encuentra en estado fundido, comúnmente 20-30°C sobre su temperatura de fusión. La mezcla y dispersión de las partículas en la matriz polimérica ocurre mediante la agitación mecánica del equipo, las cuales pueden ser la cámara de mezcla o las extrusoras de doble tornillo. La baja dispersión de las nanopartículas en la matriz poliméricas es uno de los problemas de este método, lo cual podría mejorarse con una buena afinidad entre nanopartícula-polímero. El procesamiento en fundido tiene grandes ventajas sobre los dos métodos previamente mencionados, es benigna para el medio ambiente debido a la ausencia de disolventes orgánicos y tiene un bajo costo. Además, este

método es compatible con los procesos industriales actuales, como el moldeo por extrusión y por inyección lo que facilitan su aplicación a escala industrial [37], [38].

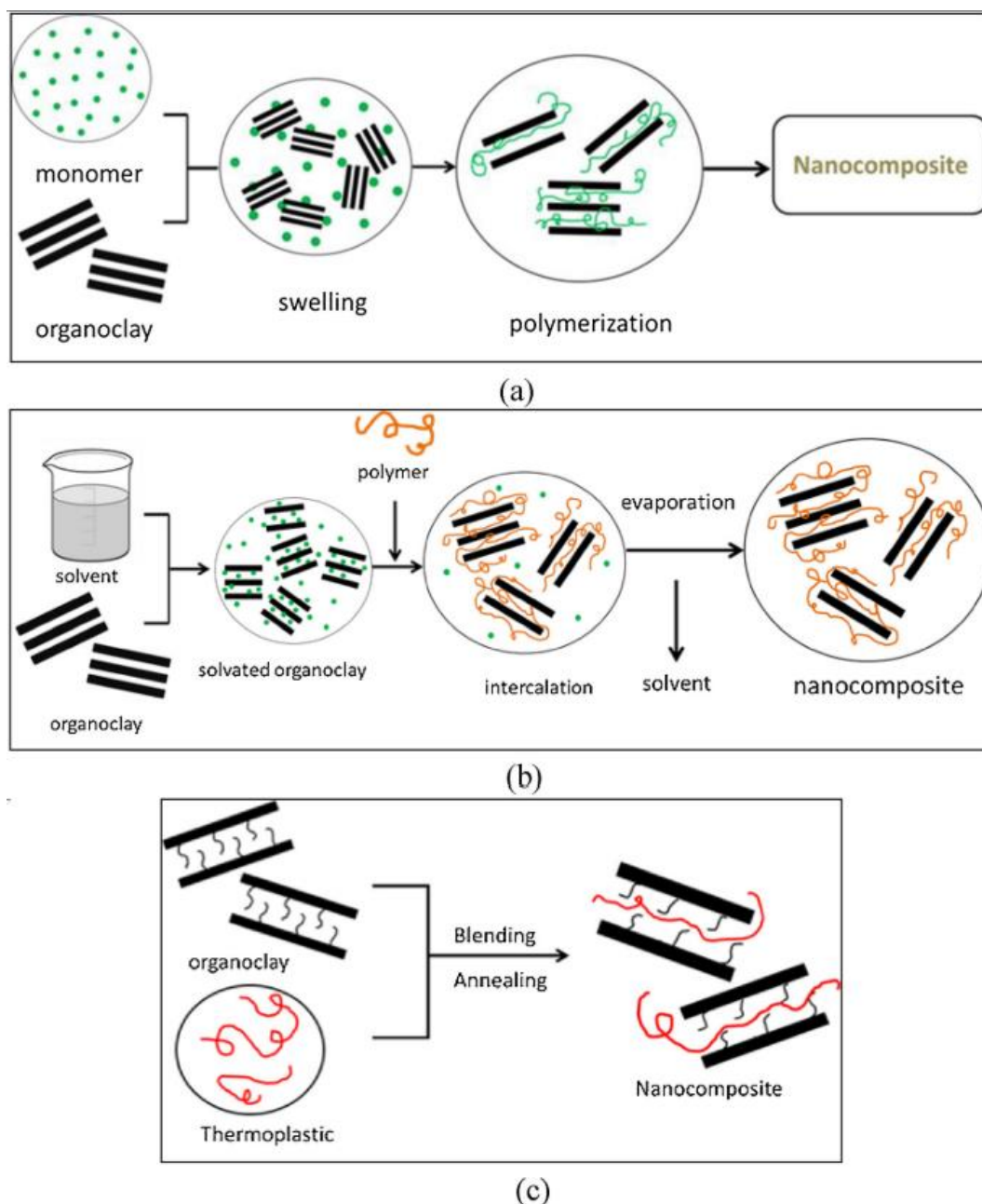


Figura 1. 11 Pasos para la formación de nanocompuestos mediante (a) polimerización in situ, (b) intercalación en solución (c) intercalación en estado fundido [38].

Lograr una dispersión adecuada de los nanorrellenos en la matriz polimérica es una de las tareas más importantes, porque esto tiene un impacto directo sobre las propiedades de los nanocompuestos resultantes [26], [38]. Algunos de los factores que podrían afectar el

grado de dispersión son: la naturaleza del polímero, naturaleza y cantidad de carga de las nanopartículas, el método de fabricación de los nanocompuestos, entre otros [38].

Para este trabajo se elige el método de mezclado en fundido, por las ventajas mencionadas previamente con la finalidad de mejorar las propiedades finales del PLA.

1.5. PROPIEDADES TÉRMICAS DE POLÍMEROS

1.5.1. Cristalinidad

Los materiales poliméricos pueden estar constituidos por regiones de dos tipos en su estructura, regiones cristalinas y regiones amorfas. En las regiones cristalinas, las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas de forma ordenada, formando las agrupaciones llamadas cristalitas; por otro lado, las regiones amorfas están constituidas por cadenas distribuidas de manera desordenada [15], [39], como se muestra en la Figura 1.12. Este ordenamiento depende de varios factores que incluyen ramificación de cadenas, la forma de su unidad de repetición, isomería, intensidad de fuerzas intermoleculares, peso molecular y su historial térmico [6], [40]–[42].

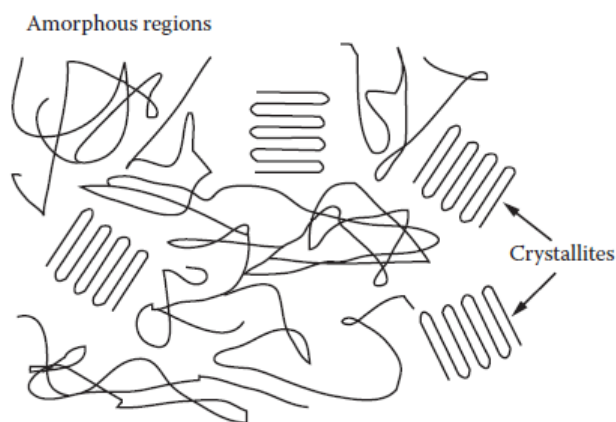


Figura 1.12 Esquema representativo de regiones cristalinas y amorfas de un polímero semicristalino [39].

El grado de cristalinidad de los polímeros puede variar desde altamente cristalino (cercano al 95%) hasta completamente amorfo. Al estar formados por moléculas largas, no es posible lograr una alineación paralela completa de las cadenas, por esto, solo ciertos grupos de segmentos de cadena están alineados para formar dominios cristalinos. Estos dominios no tienen las formas regulares de los cristales normales, son mucho más pequeños en tamaño, contienen más imperfecciones y están conectados con las regiones amorfas que atraviesan las regiones ordenadas y desordenadas. En consecuencia, ningún polímero es 100% cristalino [39]. El grado de cristalinidad de los polímeros depende de muchos factores, sin embargo, la velocidad de enfriamiento después del procesado en fundido es una de las mejores formas de controlar la cristalinidad. Un enfriamiento lento podría incitar a un ordenamiento adecuado de las cadenas, mientras que un enfriamiento

rápido provoca la formación de regiones amorfas por no tener el tiempo suficiente para que las cadenas se ordenen.

Para el caso del PLA, el isómero del ácido láctico desempeña un papel importante en el grado de cristalinidad, siendo el PLLA altamente cristalino, mientras que el PDLA completamente amorfo. El PLA semicristalino puede cristalizar de tres diferentes formas (α , β y γ). La forma α predomina en las condiciones de procesamiento más comunes (al fundirse) o cristalizarse en frío, está formado por cristales monoclinico y es la más común y térmicamente más estable; la forma β (hexagonal) se desarrolla por la adición de agentes nucleante específicos y la γ (ortorrómbica) es la menos común que se forma al usar el sustrato de hexametilbenceno [15], [43]. Finalmente, es conveniente mencionar que la cristalinidad de los polímeros influye en muchas de sus propiedades, principalmente en las propiedades mecánicas, de barrera y térmicas [41].

1.5.2. Propiedades térmicas

Estudiar las propiedades térmicas de los polímeros es de vital importancia para entender su comportamiento cuando se someten a cambios de temperaturas. Entre las propiedades térmicas, la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m), se encuentran entre los factores más importantes a considerar al momento de seleccionar materiales para aplicaciones en la industria del embalaje. La T_g está relacionada con la parte amorfa del polímero; a esta temperatura el polímero pasa de un estado rígido (vítreo) a un estado flexible (gomoso), mientras que la T_m con las regiones cristalinas. Entonces, es de esperarse que en un polímero semicristalino estén presentes las dos temperaturas [44]. Para los polímeros semicristalinos, otra propiedad fundamental es la temperatura de cristalización (T_c), que es la temperatura a la cual se forman las regiones cristalinas de la matriz polimérica.

Para el caso del PLA, los valores de la T_g y T_m varían levemente dependiendo del grado de cristalinidad. El PLLA se considera altamente cristalino con una T_m igual a 180°C y una T_g en el rango de 55–65°C, mientras que el PDLA es completamente amorfo; no muestra fusión sino, una T_g entre 50–60°C, y el PLA semicristalino tiene un T_m menor que el PLLA y una T_g entre 45–60°C [15].

Cuando se agregan nanorrellenos a una matriz polimérica, estas provocan un aumento de los centros de nucleación (actúan como agentes nucleante), promoviendo la cristalización de las matrices poliméricas. La adición de nanopartículas no solo afecta el grado de cristalinidad de los polímeros, si no también tiene efecto sobre la T_g y T_c [45], [46]. Vacile et al. [17] estudiaron los efectos de agregar nanopartículas de ZnO:Cu/Ag en el PLA, encontraron un aumento de la T_g y disminución de la T_c con el incremento de carga de nanopartículas, mientras que el grado de cristalinidad aumenta de 10.1 a 31.7% para cargas del 1.5%, confirmando la tendencia a formar centros de nucleación de los nanorrellenos. Por otro lado, Pantini y col. [47] prepararon composites de PLA y ZnO,

tanto la T_g como T_c no sufrieron cambios significativos con la adición de ZnO, mientras que el grado de cristalinidad disminuye de 6.6 a 2.8% para cargas de 3% de relleno. Este comportamiento lo relacionaron con la escasa capacidad de cristalización del PLA en el proceso de extrusión. Comportamientos similares se repostaron en el trabajo de Huang y col. [48].

1.5.3. Degradación térmica

Existen muchas maneras de que un polímero pueda degradarse como la foto-degradación, foto-oxidativa, termo-oxidativa, térmica, biológica, hidrolítica, entre otras, que son causadas por la acción del calor, la energía mecánica, la radiación o el ozono [49]. Sin embargo, la degradación foto-oxidativa, termo-oxidativa y degradación térmica, son las que más comúnmente afectan a los polímeros durante el procesamiento y la vida útil. La degradación depende de muchos factores como ser: estructura química, cristalinidad, presencia de defectos estructurales, impurezas, el uso de estabilizadores y el entorno al que está expuesto [50].

Los polímeros pueden estar sometidos a diferentes condiciones térmicas, que pueden causar cambios físicos y químicos irreversibles en su estructura. En el caso de los termoplásticos, el procesamiento se lo realiza a temperaturas por encima del punto de fusión, esto podría provocar reducciones del peso molecular debido a la degradación térmica, en consecuencia, las propiedades del polímero podrían verse afectadas [49].

Cuando se adicionan nanopartículas a las matrices poliméricas, la estabilidad térmica de los nanocompuestos puede aumentar o disminuir, esto depende de muchos factores, como la naturaleza de las nanopartículas, la dispersión dentro de la matriz, la adhesión interfacial, interacciones moleculares, entre otros. El proceso de degradación en composites normalmente implica dos etapas; la eliminación de materias volátiles y la despolimerización. El primer paso de la degradación térmica suele implicar la evaporación de compuestos de bajo peso molecular como el vapor de agua, el segundo paso de degradación representa la mayor pérdida de peso y puede considerarse como la indicación más significativa de la estabilidad térmica de los compuestos poliméricos.

Qian y Sheng modificaron nanocelulosa con silanos (CNW) para mejorar la compatibilidad con el PLA y estudiaron las propiedades de los composites. Encontraron que la estabilidad térmica de los compuestos con 4% en peso de CNW aumentó ligeramente, como se muestra en la Figura 1.13 a). La temperatura de inicio y la temperatura máxima de degradación aumentaron de 359.0 y 383.0°C a 361.2 y 389.1°C, respectivamente. La mejora en la estabilidad térmica de los compuestos PLA/CNW al 4%, se atribuyó a la reacción interfacial mejorada entre los rellenos y la matriz y, por lo tanto, se necesitaba una mayor energía de activación para romper las interacciones. Además, un exceso de carga de nanopartículas podría dar lugar a la autocondensación del silano, lo que interrumpe la interacción entre CNW y PLA que provoca la disminución de la estabilidad térmica [51]. Por otro lado, Huang y col. incorporaron GO al PLA, al estudiar

sus propiedades, encontraron que la estabilidad térmica mejoraba de manera progresiva con el aumento de carga de GO, como se muestra en la Figura 1.13 b). La temperatura inicial de degradación del PLA es de 316.5°C, esta aumenta a 332.1°C con una carga de 1.37% de GO. La mejora en la estabilidad térmica fue atribuida a la dispersión uniforme, la fuerte adhesión interfacial y a la alta relación de aspecto del GO, que actúa como una barrera térmica en la matriz del PLA.

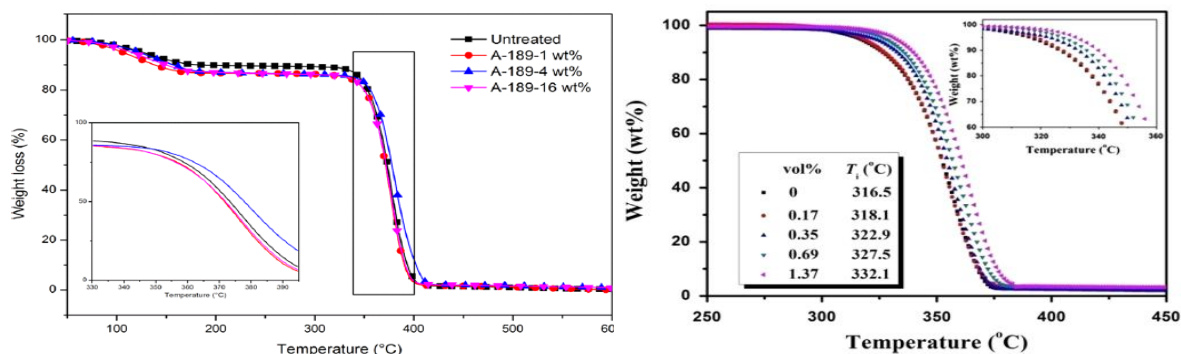


Figura 1.13 Curva de análisis TGA de PLA y sus compósitos a) PLA/CNW, b) PLA/GO [51].

1.6. PERMEABILIDAD EN POLÍMEROS

La propiedad de barrera en un material se define como la capacidad para transferir un permeante a través de él y la evaluación cuantitativa de este se relaciona con el concepto de permeabilidad [52]. La permeabilidad se define como la cuantificación de la transmisión del permeado, gas, líquido o vapor, a través de un material [3], [52]. [8]. En general, la permeabilidad de gases o la humedad en un polímero depende de una gran cantidad de factores que están interrelacionados entre sí, estos incluyen: enlaces de hidrógeno, peso molecular y polidispersidad, polaridad y características estructurales de las cadenas laterales poliméricas, grado de ramificación, método de síntesis, procesamiento, y grado de cristalinidad [53].

La permeabilidad es una propiedad física de gran importancia en una variedad de aplicaciones industriales y biomédicas de polímeros. Podemos mencionar algunos ejemplos que incluyen: la separación de mezclas de gases y líquidos, desalinización de agua, liberación controlada de fármacos, dispositivos biomédicos y envasado de alimentos. En la industria del embalaje, la barrera a gases es una de las propiedades más importantes, especialmente la barrera al oxígeno y el vapor de agua, ya que son los principales causantes de reducir la vida útil y afectan las propiedades organolépticas del producto [8].

1.5.1. Mecanismo general de permeación

La transferencia de masa de un permeante a través de materiales poliméricos se debe principalmente al gradiente de concentraciones existente en ambos lados del material, que

va desde el lado de alta concentración al lado de baja concentración [3], [54]. El permeante atraviesa el polímero mediante el modelo solución-difusión que consta de la siguiente secuencia de eventos: en una primera instancia ocurre una sorción (absorción) del gas en la interface del material expuesta a la concentración más alta del gas; luego las moléculas gaseosas difunden a través de la membrana; y finalmente la liberación del gas de la solución (desorción) en la interfaz expuesta a una concentración más baja del polímero [51], [52], [54]–[56]. Como se muestra en la Figura 1.14.

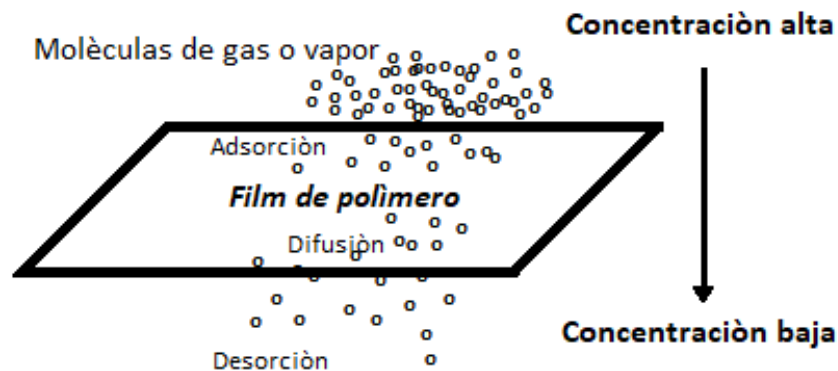


Figura 1. 14 Mecanismo general de transferencia de masa en polímeros [52].

La Figura 1.15 muestra un ejemplo de transferencia de masa a través de un material de embalaje. La permeación de una molécula ocurre desde la región donde su concentración es C_1 a la región donde la concentración es menor (C_0). El fenómeno de absorción ocurre entre C_1 a C_{s1} ; la difusión expresa el movimiento de moléculas desde la concentración C_{s1} a C_{s0} . Finalmente la desorción explica el cambio de concentración entre C_{s0} y C_0 [3].

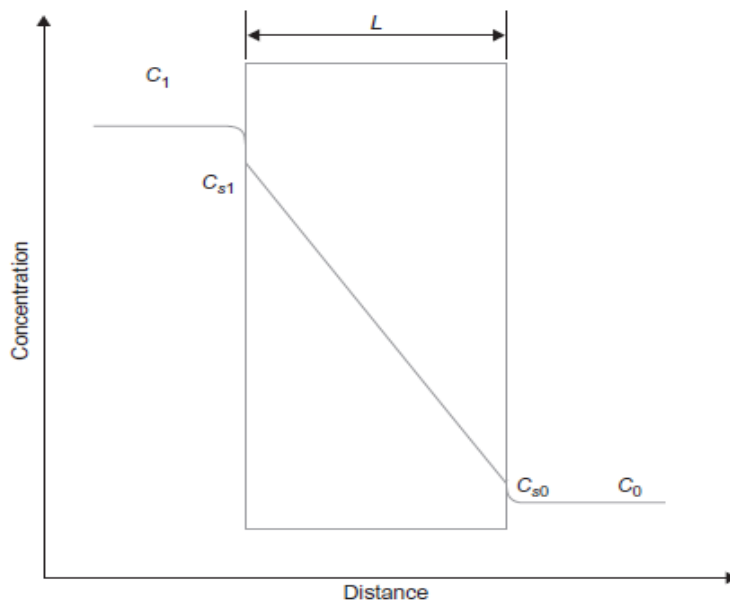


Figura 1. 15 Perfiles de concentración de transporte de masa a través de un material de embalaje [3].

En la mayoría de las aplicaciones prácticas, la difusión molecular a través de películas poliméricas es la etapa más lenta comparadas con las dos anteriormente mencionadas (absorción y desorción); por tanto, es la que determina la velocidad en el proceso de permeación [52], [54]. La difusión se define como el movimiento molecular aleatorio de un difusor en un medio causado por un gradiente de concentración que actúa como fuerza impulsora, en consecuencia, la velocidad de difusión es proporcional al gradiente de concentración del difusor [58]. Un parámetro fundamental en este proceso es la difusividad (D), la cual es una medida que indica cuan bien se difunde el difusor en el medio [3].

El transporte masivo por difusión de moléculas pequeñas a través de un polímero ocurre por la existencia de una porosidad intrínseca de la matriz, causada por la naturaleza aleatoria de las redes poliméricas y por la vibración de las cadenas moleculares que salen de sitios en los que las moléculas pequeñas pueden adsorberse. El fenómeno de difusión molecular en membranas poliméricas en muchos casos prácticos se puede describir mediante la primera la ley de Fick y se expresa como sigue:

$$J_d = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

donde J_d , D , C y x son el flujo por unidad de área transversal (flux), difusividad, concentración del difusor y la distancia a través de la cual el difusor viajar, respectivamente.

La dependencia del coeficiente de difusión de la temperatura para los sistemas ideales sigue una relación de Arrhenius, con una barrera de energía para la difusión de E_D [58].

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_D}{RT} \right) \quad (1.3)$$

La segunda ley de Fick se puede utilizar para analizar la difusión de sistemas en estado transiente; es decir, sistemas que varían en función del tiempo t :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

Después de integrar la ecuación (1.2) para el caso donde las concentraciones C_{s1} y C_{s0} permanecen constantes (y siempre que D sea una constante), el flujo del difusor en el estado estacionario viene dado por la ecuación (1.5):

$$Flux, J_d = \frac{q}{A} = D \frac{(C_{s1} - C_{s0})}{L} \quad (1.5)$$

donde q es la cantidad de sustancia que difunde (mol s^{-1} o kg s^{-1}), A es el área de difusión transversal y L es el grosor del material. La difusividad (D) tiene unidades de m^2s^{-1} y el $Flux$ tiene unidades de $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ o $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Antes de que el gas difunda a través del material, necesariamente se disuelve en el mismo, debido a la diferencia de concentraciones C_{s1} y C_1 . La sorción de un componente gaseoso en un material de empaque por lo general se relaciona linealmente con la presión parcial del gas, esto puede ser representado mediante la ley de Henry bajo condiciones donde la concentración de gas sea menor que su concentración de saturación o solubilidad máxima:

$$C_s = SP \quad (1.6)$$

donde P es la presión parcial del gas en el lado de alta concentración C_1 , S la solubilidad, C_s concentración en la interfase [3], [58].

La dependencia del coeficiente de solubilidad con la temperatura se puede modelar mediante la ecuación de Arrhenius, con una barrera energética de ΔH_s [58].

$$S = S_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_s}{RT} \right) \quad (1.7)$$

Finalmente, la solución de la segunda ley de Fick dada por la ecuación (1.4) depende de las condiciones iniciales y condiciones de borde del sistema que se esté analizando. Resolviendo para el caso de permeabilidad en un film con: condiciones iniciales $c(x, t = 0) = 0$; al comienzo del proceso en $t = 0$ la membrana no contiene gas permeante, y las condiciones de bordes $c(x = 0, t) = c_0 = S \cdot P_0$; el gas está sometido a presión constante P_0 en lado de concentración alta, y $c(x = d, t) = 0$; esto se debe a que la desorción en $x = d$ lado concentración baja, ocurre mucho más rápido que la difusión del gas a través de ella [58]. Bajo estos supuestos y en estado estacionario ($t \rightarrow \infty$) la ecuación (1.4) se puede escribir como:

$$J_\infty = \frac{q}{A} = DS \frac{P_0}{L} = K \frac{P_0}{L} \quad (1.8)$$

donde el coeficiente de permeabilidad K (en $\text{mol Pa}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$), es el producto del coeficiente de difusión, D (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), y el coeficiente de solubilidad, S (en $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$):

La dependencia de la temperatura de K es del tipo Arrhenius y se obtiene combinando las ecuaciones (1.3) y (1.7) como se muestra a continuación:

$$K = K_0 \exp \left(-\frac{E_d + \Delta H_s}{RT} \right) \quad (1.9)$$

donde $E_d + \Delta H_s$ es la energía de activación total para la permeación. Dado que la ΔH_s es a menudo negativa, la energía de activación de la permeabilidad es menor que la E_d .

1.5.2. Volumen libre y difusión en polímeros

El volumen libre es una propiedad intrínseca de una matriz polimérica y surge de los espacios (poros) que quedan entre las cadenas poliméricas entrelazadas [59]. Las características de estos poros es que son de naturaleza dinámica y transitoria, ya que el tamaño y la existencia de estos, depende de las vibraciones y traslaciones de las cadenas circundantes [55]. Entonces, la absorción y difusión de moléculas gaseosas en un polímero dependerá en gran medida del volumen libre disponible dentro del mismo; cuanto mayor es el volumen libre, mayor es la capacidad de absorción y mayor es la movilidad de las moléculas dentro de la matriz. Si los poros están conectados esta movilidad aumenta, generándose canales preferentes para la difusión del gas, aumentando dramáticamente la permeabilidad del polímero [58], [59].

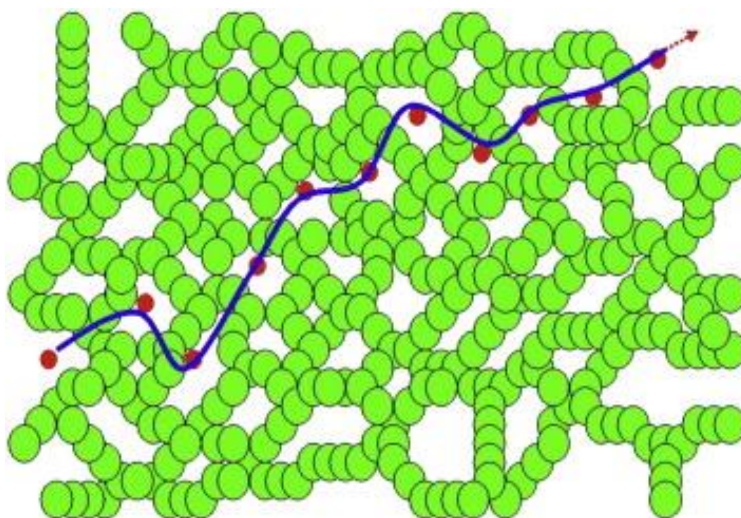


Figura 1. 16 Representación esquemática del proceso de difusión de una molécula de gas a través del volumen libre en un polímero [59].

Durante la adsorción, las moléculas de gas se colocan en los orificios de volúmenes libres del polímero que se crean por movimientos brownianos de las cadenas o por perturbaciones térmicas. El proceso de difusión a través de una matriz polimérica se produce mediante saltos entre sus orificios vecinos como se ilustra en la Figura 1.16. Por tanto, la difusión depende del número y tamaño de estos agujeros (volumen libre estático) y de la frecuencia de los saltos (volumen libre dinámico) [59], [60]. El volumen libre estático es independiente de los movimientos térmicos de las macromoléculas y está relacionado con la solubilidad del gas, mientras que el volumen libre dinámico se origina a partir de los movimientos segmentales de las cadenas y está relacionado con la difusividad del gas. De este modo, el coeficiente de difusión D es un factor cinético que refleja la movilidad de las moléculas de gas en la fase polimérica, mientras que el

coeficiente de solubilidad S , es un factor termodinámico relacionado con las interacciones entre el polímero y las moléculas de gas [55].

En los polímeros semicristalinos, el grado de cristalinidad, el tamaño y la forma de los cristalitos tienen una influencia considerable en el proceso de permeación. Uno de los supuestos es que los cristales son fases impermeables a las moléculas de gas por el ordenamiento de las cadenas y la difusión ocurre solo en la fase amorfa [52]. Como se mencionó anteriormente, la adsorción de gases en polímeros amorfos está descrita por la ley de Henry, como describe la ecuación (1.6). Para polímeros semicristalinos el parámetro de solubilidad está influenciado por la parte cristalina, que se puede escribir como sigue:

$$S = S_0 (1 - \phi_c) \quad (1.10)$$

donde S_0 es el coeficiente de solubilidad de la fase amorfa y ϕ_c es la fracción en volumen de la fase cristalina. Se supone que para la fase cristalina pura el valor de $S = 0$.

Los cristalitos en un polímero semicristalino tienen dos efectos diferentes sobre el proceso de difusión. Lo primero es que actúan como barreras impermeables a las moléculas de gas, obligándolas a seguir caminos más largos. Este fenómeno se incluye en el factor de tortuosidad, τ . Finalmente, la presencia de los cristales podría inmovilizar las cadenas laterales en la fase amorfa, por tanto, reducir el volumen libre del mismo, dando como resultado mayor energía de activación para que el gas difunda [61].

Otros factores importantes que afectan la difusión en polímeros se mencionan a continuación. La temperatura afecta principalmente a las moléculas que difunden y al polímero. El incremento de temperatura genera un movimiento rápido de las moléculas gaseosas, y estas pueden atravesar rápidamente la matriz polimérica. Por otro lado, una temperatura más alta conduce a movimientos intensos de las cadenas poliméricas, incluso provocando que el polímero vítreo alcance un alto estado elástico, proporcionando así más volumen libre para que difundan las moléculas pequeñas [52], [58]. El tamaño de la molécula gaseosa difusora es otro factor fundamental para considerar, las moléculas pequeñas difunden con mayor facilidad que las más grandes, ya que las moléculas más grandes requieren agujeros de mayor tamaño y, por lo tanto, requieren energías de activación más altas para la difusión. Finalmente, la naturaleza química del polímero y las nanopartículas tiene una fuerte influencia sobre las propiedades de solubilidad y difusión. Los polímeros con grupos químicos polares, como epoxis o nailon, tendrán una fuerte afinidad por las moléculas polares, incluida el agua [52]. Gracias a esto se puede obtener materiales con permeabilidad selectiva para diferentes gases como el O_2 , N_2 y CO_2 como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1. 1 Permeabilidad de gases en algunas películas poliméricas [52].

<i>Polímero</i>	<i>Permeabilidad O₂ (x10⁻⁷ ml m/m² d Pa)</i>	<i>Permeabilidad CO₂ (x10⁻⁷ ml m/m² d Pa)</i>	<i>Permeabilidad N₂ (x10⁻⁷ ml m/m² d Pa)</i>	<i>Permeabilidad al vapor de agua (x10⁻⁷ ml m/m² d Pa)</i>
<i>LDPE</i>	57.6	264	-	0.018
<i>PCL</i>	11.1	-	4.39	0.0027
<i>PLLA</i>	1.17	6.24	0.268	2345
Nota: Condición de toma de testeo para la permeabilidad al oxígeno: 25°C, 0% HR; vapor de agua: 25°C 50% HR				

En matrices poliméricas polares, los coeficientes de difusión de moléculas gaseosa polares pueden aumentar con la concentración absorbida de estas, debido a fuertes interacciones entre las moléculas y cadenas poliméricas que inducen transformaciones estructurales como hinchamiento, agrietamiento o disolución parcial en la matriz polimérica [58].

1.5.3. Permeabilidad en nanocompuestos poliméricos

La adición de nanopartículas en una matriz polimérica permite mejorar muchas propiedades, entre ellas, la barrera a gases. El mecanismo de permeabilidad en nanocompuestos es similar al de los polímeros semicristalinos, se tiene una fase permeable (amorfa) y una impermeable que está constituida por (cristalitos y nanopartilas). Además, las partículas de relleno pueden actuar como agentes nucleante dentro del polímero (incitan a la cristalización de este), en consecuencia, modifican las zonas cristalinas. La mejora en las propiedades de barrera se puede lograr a través de dos maneras específicas que se explican a continuación [55], [62].

La primera forma es creando un camino tortuoso para la difusión de gas dentro de la matriz polimérica. Los nanorrellenos forman una fase impermeable, las moléculas de gas deben difundirse a su alrededor en lugar de tomar una ruta de línea recta que se encuentra perpendicular a la superficie de la película, como se ilustra en la Figura 1.17. El resultado es un camino largo para la de difusión de gas a través de la película, en consecuencia, reduce la difusión de gases [55], [59].

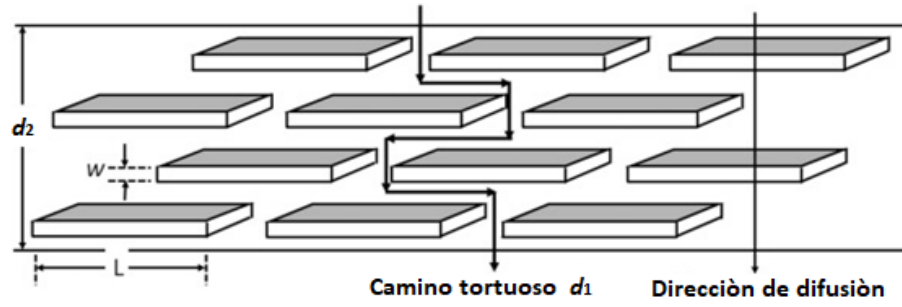


Figura 1. 17 Representación del proceso de difusión de moléculas de gas a través de nanocompuestos poliméricos [55].

La segunda forma es causando cambios en la matriz polimérica en las regiones interfaciales. Si las interacciones polímero-nanopartícula son favorables, las cadenas poliméricas ubicadas muy cerca de cada nanorrelleno se pueden inmovilizar parcialmente. Como resultado hay una disminución del volumen libre, por tanto, las moléculas de gas que viajan a través de estas zonas tienen tasas de salto atenuadas entre los agujeros de volumen libre [53], [54].

La relación de aspecto de las nanopartículas tiene un efecto importante sobre las propiedades de barrera de los nanocompuestos. Los nanorrellenos de alta relación de aspecto, tienden a mejorar drásticamente las propiedades de barrera, por la estructura y forma laminar que estas presentan [55]. La investigación en nanocompuestos poliméricos se enfoca principalmente en mejorar la barrera al oxígeno, dióxido de carbono, agua, entre otros; para envasar alimentos y bebidas carbonatadas, las propiedades de barrera mejoradas de estos podrían conducir a una mejora considerable de la vida útil del producto alimenticios [6], [62].

La solubilidad en nanocompuestos también se ve afectado por la presencia de nanorrellenos, debemos recordar que estos se consideran como una fase impermeable, entonces, la solubilidad S para nanocompuestos puede expresarse como:

$$S = S_0 (1 - \phi_d) \quad (1.11)$$

donde S_0 es la solubilidad en el polímero puro y ϕ_d es la fracción de volumen de las cargas y está dado por:

$$\phi_d = \frac{W_d}{W_d + (\rho_d/\rho_m) (1 - W_d)} \quad (1.12)$$

$$\rho = \rho_d \phi_d + \rho_m (1 - \phi_d) \quad (1.13)$$

donde W_d es la fracción en peso de los rellenos, ρ_m , ρ_d y ρ son las densidades de matrices, rellenos y mezclas respectivamente.

El factor de tortuosidad se puede expresar como:

$$\tau = \frac{d_1}{d_2} \quad (1.14)$$

O bien se puede escribir como:

$$\tau = 1 + \frac{\alpha}{2} \phi_d \quad (1.15)$$

donde d_1 es la longitud de la ruta de difusión en la matriz con relleno de nanopartículas y d_2 es la longitud de la ruta recta a través del polímero puro como se muestra en la Figura 1.17, la relación de aspecto α esta dado por la ecuación (1.1). Como se observa en la ecuación (1.15), el valor de τ depende de la fracción de volumen y la forma de los nanocargas [62].

Además, la difusividad efectiva en el nanocompuesto se puede expresar de la siguiente manera:

$$D = \frac{D_0}{\tau} \quad (1.16)$$

donde D_0 es la difusividad en el polímero puro.

Muchos modelos empíricos se han desarrollado para *explicar y predecir la permeabilidad* de los gases a través de nanocompuestos poliméricos, basados en el efecto de tortuosidad y la estructura de los nanocompuestos, a continuación, se describen los más destacados.

Modelo de Maxwell: En 1873 Maxwell desarrolló los primeros modelos teóricos para predecir las propiedades de permeabilidad de los gases en sistemas bifásicos, se puede expresar como sigue [63].

$$P_r = \frac{P}{P_0} = \left[\frac{2(1 - \phi_d) + (1 + 2\phi_d)\lambda_{dm}}{(2 + \phi_d) + (1 - \phi_d)\lambda_{dm}} \right] \quad (1.17)$$

donde λ_{dm} esta dado por la relación P_d/P_0 (P_d es la permeabilidad del relleno) [63], [64].

El modelo de Maxwell generalmente describe bien la permeabilidad cuando ϕ_d es menor que 0.2 (cargas de relleno menores al 20% en volumen) [65]. A valores más altos de ϕ_d , se esperan desviaciones significativas entre las predicciones de la ecuación (1.17) y los valores reales. Si bien el modelo de Maxwell considera la forma de la fase dispersa como esféricas,

deja de lado otros factores como la distribución de tamaño y la formación de aglomerados de las partículas.

Modelo de Bruggeman: El modelo de Bruggeman es una mejora con respecto al modelo de Maxwell, pero en lo que respecta al efecto de ϕ_d tiene limitaciones similares a las del modelo de Maxwell. El modelo de Bruggeman es una relación implícita que debe resolverse numéricamente para la permeabilidad, como se representa a continuación [64]:

$$(P_r)^{1/3} \left[\frac{\lambda_{dm} - 1}{\lambda_{dm} - P_r} \right] = (1 - \phi_d)^{-1} \quad (1.18)$$

Modelo de Nielsen: Nielsen desarrolló por primera vez un modelo simple para determinar la permeabilidad relativa de los nanocompuestos poliméricos con respecto al polímero puro. Nielsen asumió una disposición regular de nanoplaquetas rectangulares bidimensionales que están perfectamente exfoliadas y alineadas perpendicularmente a la dirección de difusión como se muestra en la Figura 1.17. Este modelo se puede representar de la siguiente manera [53], [62]:

$$P_r = \frac{P}{P_0} = \frac{(1 - \phi_d)}{\tau} = \frac{(1 - \phi_d)}{1 + \frac{\alpha}{2} \phi_d} \quad (1.19)$$

donde α esta dado por la ecuación (1.1), el modelo de Nielsen es válido solo para porcentajes de carga pequeños (<10%) [64].

A partir de la ecuación 1.19 se deduce que la permeabilidad relativa disminuye al aumentar la relación de aspecto y la fracción de volumen de las nanoplaquetas. En la Figura 1.18 se muestra las predicciones de la relación de permeabilidad con el modelo de Nielsen para distintos valores de relación de aspecto (α).

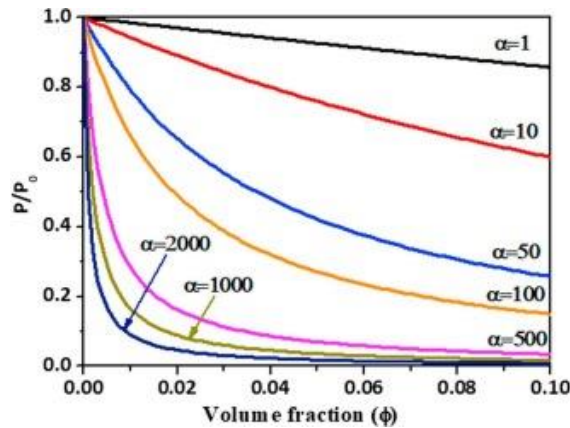


Figura 1.18 Predicción de la relación de permeabilidad mediante el modelo de Nielsen para diferentes valores de relación de aspecto, (α) [55].

Como se muestra en la Figura 1.18, mientras más alto es la relación de aspecto, aumenta la efectividad de barrera a gases, esto es esperable porque las nanopartículas en forma de placa pueden generar un camino más largo para la difusión, esto es comprobable experimentalmente.

Modelo de Clussler: Es una modificación del modelo de Nielsen suponiendo un sistema de nanopartículas bien alineadas y espaciadas aleatoriamente dentro de una matriz de polímero, como se muestra en la Figura 1.19. Este modelo se puede representar de la siguiente manera:

$$P_r = \frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\alpha^2 \phi_d^2}{1 - \phi_d} \right)} = \frac{1 - \phi_d}{1 - \phi_d + \alpha^2 \phi_d^2} \quad (1.20)$$

La diferencia entre estos dos modelos es que el modelo de Nielsen es aplicable para concentración de relleno muy baja y una disposición regular de plaquetas, mientras que el modelo de Cussler, es aplicable a concentraciones altas de relleno, es más adecuado para membranas con tamaños aleatorios, altamente alineadas y espaciadas [62].

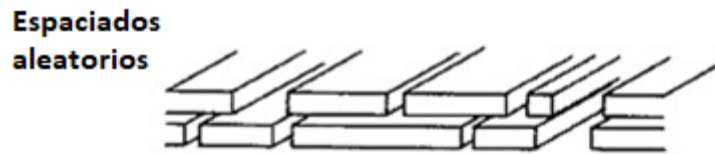


Figura 1. 19 Ilustración de un modelo de membranas de barrera con hendiduras espaciadas aleatoriamente [62].

Modelo de Lape y col. [66] Este modelo considera como plaquetas de la misma relación de aspecto, dispuestas en modo aleatorio en las cintas paralelas y está dado por:

$$P_r = \frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_d}{\left(1 + \frac{1}{3} \alpha \phi_d \right)^2} \quad (1.21)$$

Con una delaminación creciente, las nanoplaquetas se exfolian de mejor manera en la matriz del polímero, que es el factor más crítico para obtener la máxima barrera a los gases en nanocompuestos poliméricos. Sin embargo, la agregación de láminas o plaquetas da como resultado una disminución drástica de la tortuosidad, lo que muestra una ruta de filtración para el gas en difusión. Por lo tanto, la permeabilidad relativa de un polímero nanocompuesto aumenta gradualmente con el aumento del ancho del agregado [67].

Los modelos anteriormente mencionados se han utilizado para predecir los coeficientes de permeabilidad de nanocompósitos y fueron validados con resultados experimentales.

El modelo de Cussler fue utilizado en el trabajo de Huang y col. [68], quienes estudiaron la influencia del GO en las propiedades de barrera del PVA. Los coeficientes de permeabilidad al O₂ y al vapor de H₂O en las películas compuestos de PVA/GO disminuyeron en 98% y un 68%, respectivamente; con carga de 0.72% v/v de GO. Esto se atribuyó a la excelente propiedad impermeable del GO, su exfoliación completa, dispersión uniforme, alta alineación dentro de la matriz polimérica, y la fuerte adhesión interfacial entre GO y el PVA. Los resultados experimentales fueron comparados con los obtenidos mediante el modelo de Cussler, obteniendo buena correlación entre ambos resultados como se muestra en la Figura 1.20.

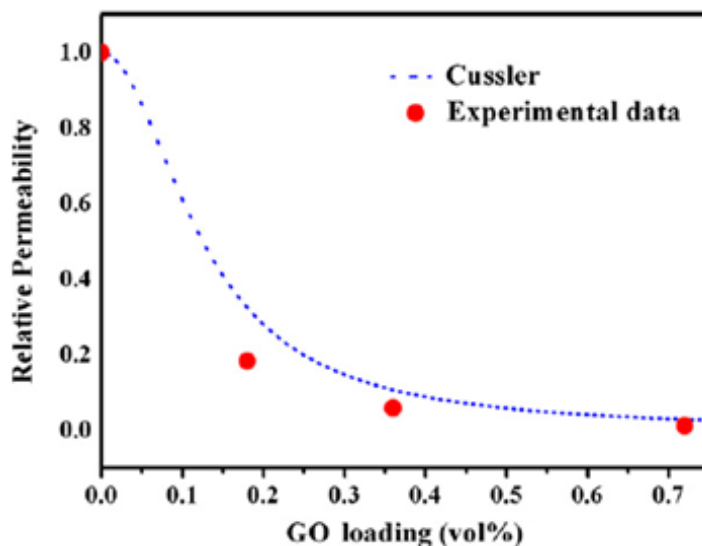


Figura 1. 20 Comparación entre los datos experimentales sobre P_{O_2} y el modelo de Cussler para la permeabilidad relativa (R_p) en términos de nivel de cargas de GO [68].

Duan y col. [69] estudiaron la permeabilidad de vapor de H₂O a través de nanocompuestos a base de PLA y arcilla. Se agregaron diferentes cargas de nanoarcillas a la matriz de PLA logrando una reducción de la permeabilidad de hasta un 40% para 5% de carga. Estos resultados fueron comparados con los valores obtenidos mediante el modelo de Nielsen. Los valores experimentales se ajustaron de manera razonable a los resultados teóricos. Finalmente, Compton y col. [70] validaron la efectividad del modelo de Nielsen aplicado a nanocompuestos de poliestireno y óxido de grafeno (PS/GO).

1.7. PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS

La gama de propiedades mecánicas y de barrera de los plásticos para el envasado de alimentos es extremadamente amplia, dadas la gran variedad de polímeros termoplásticos disponibles [3], [71], [72]. Es de vital importancia tener claro que propiedades son esenciales en la etapa de desarrollo de un material de embalaje. Si bien los peligros del bajo rendimiento generalmente se comprenden bien, el exceso de rendimiento también

debe evitarse a la luz de los altos costos de estos materiales y las presiones sociales para reducir la cantidad de materiales de envasado utilizados comercialmente [73].

Las propiedades mecánicas de materiales utilizados en la industria del embalaje son esenciales, estas se ven fuertemente influenciadas por la naturaleza de las fuerzas intermoleculares presentes en los polímeros, principalmente fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrogeno e interacciones dipolo-dipolo. Para el caso de polímeros polares, están presentes interacciones por puentes de hidrogeno, provocando que un polímero polar presente mejores propiedades mecánicas que uno apolar [10], [74].

Para estudiar las propiedades mecánicas de un material se han desarrollado una amplia variedad de ensayos mecánicos, como los ensayos de fluencia, esfuerzo-deformación, ensayo de impacto, mecanodinámicos, entre otros. El ensayo más utilizado es el de esfuerzo-deformación, en la Figura 1.21 se muestra un comportamiento típico de este ensayo para polímeros plásticos. De este ensayo es posible obtener información importante, tales como la resistencia a la tensión, límite elástico, módulo de elasticidad (módulo de Young), que son las más propiedades mecánicas más importantes para aplicaciones en la industria del embalaje [39].

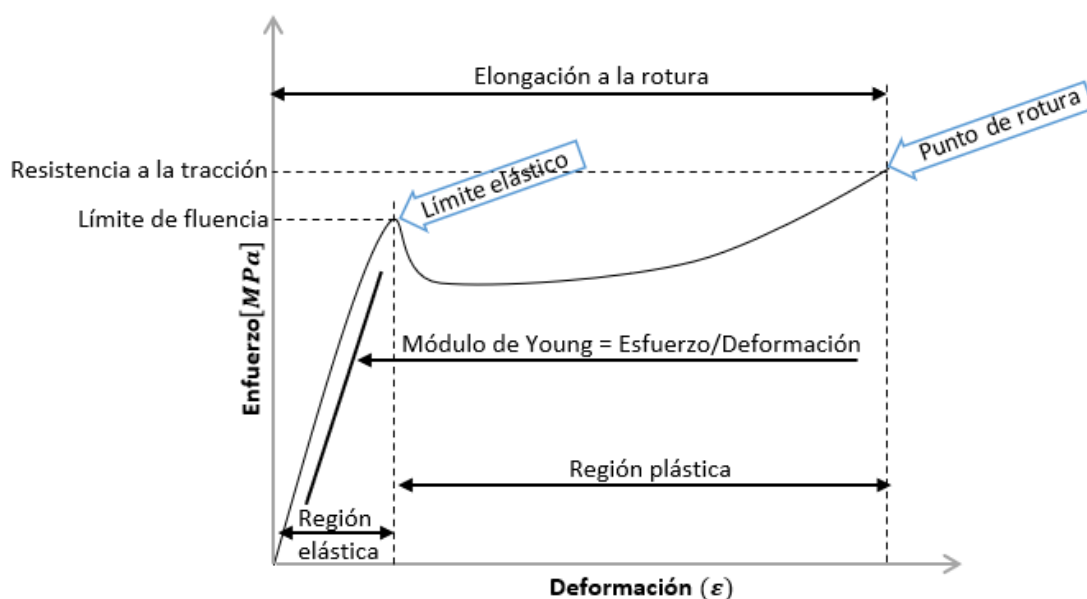


Figura 1. 21 Curva típica de esfuerzo-deformación para polímeros termoplásticos [39].

El módulo elástico o Módulo de Young (E) corresponde a la pendiente de la porción lineal inicial de la curva tensión-deformación (zona elástica). Es una medida de la fuerza requerida para deformar un material en una cantidad determinada y, por lo tanto, también es una medida de la rigidez intrínseca del mismo [39]. Cuanto mayor sea el valor de E , más rígido y quebradizo será el material. El límite elástico es cuando el material pasa

de su zona elástica a su zona plástica, es decir, cuando el material es sometido a un esfuerzo que genera una deformación irreversible, en la Figura 1.21 corresponde al valor donde el material cambia del comportamiento elástico al comportamiento plástico. El último punto de la curva tensión-deformación corresponde a la resistencia a la tracción máxima que puede soportar un material y se toma como la carga máxima ejercida sobre la muestra de ensayo durante la prueba, dividida por la sección transversal original de la muestra.

Las propiedades mecánicas de los biopolímeros son relativamente bajas en comparación a polímeros derivados de petróleo [4], [6], [33]. A pesar de estas desventajas, estos son cada vez más utilizados en la industria del embalaje, entre los que más se destacan tenemos: ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiratos (PHB), policaprolactona (PCL), ácido poliglicólico (PGA) y alcohol polivinílico (PVA) [4]. En la Tabla 1.2 se muestran un listado de propiedades mecánicas de diferentes biopolímeros y algunos polímeros que se usan como embalaje de alimentos.

Tabla 1. 2 *Propiedades mecánicas de diferentes biopolímeros y polímeros convencionales [52].*

Nº	Tipo de material	Densidad [g/cm³]	Resistencia a la tracción [MPa]	Módulo de Young [GPa]	Alargamiento [%]
1	<i>PLA</i>	1.21-1.25	21-60	0.35-3.50	2.5-6
2	<i>L-PLA</i>	1.24-1.30	15.5-150	2.70-3.14	3-10
3	<i>DL-PLA</i>	1.25-1.27	27.6-50	1-3.45	2-10
4	<i>PGA</i>	1.50-1.71	60-99.7	6-7	1.5-20
5	<i>PCL</i>	1.11-1.15	20.7-42	0.21-0.44	300-1000
6	<i>PHB</i>	1.18-1.26	40	3.50-4	5-8
7	<i>LDPE</i>	0.92-0.93	7.17	0.14-0.3	200-900
8	<i>PET</i>	1.29-1.40	3	50	50-300

En la Tabla 1.2 se presenta las propiedades mecánicas del ácido poliláctico en sus tres formas; el PLA comercial, altamente cristalino (L-PLA) y su estereoisómero (DL-PLA). El L-PLA presenta mejores propiedades mecánicas que el PLA, principalmente se debe a su alta cristalinidad, mientras que, el DL-PLA es el que presenta menores propiedades mecánicas. Si realizamos una comparación de las propiedades de los polímeros presentados en la Tabla 1.2, la resistencia a la tensión es claramente mejor para los polímeros más densos, especialmente para el ácido poliglicólico (PGA), la policaprolactona (PCL).

El PLA exhibe alguna de sus propiedades mecánicas y físicas que son comparables algunos polímeros derivados del petróleo estándar como el poliestireno (PS) y tereftalato de polietileno (PET). Sin embargo, la baja tenacidad del PLA es una preocupación y necesita

ser mejoradas para que sea competitivo con los polímeros derivados del petróleo, especialmente para aplicaciones en el envasado de alimentos [75]. Por lo que los esfuerzos de investigación se centran en obtener productos de PLA con propiedades mejoradas, esto se puede lograr al mezclar PLA con otras resinas biodegradables y no biodegradables y/o al combinar PLA con cargas como fibras o micro y nanopartículas [6], [23], [33], [76].

1.7.1. Propiedades mecánicas en nanocompuestos

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se ven afectadas por varios factores, como la compatibilidad entre matrices y nanorrellenos, la naturaleza de los rellenos, los métodos de fabricación, los parámetros de procesamiento asociados, entre otros. Es fundamental tener una buena compatibilidad para lograr una buena dispersión de las nanopartículas en el polímero, ya que esto incide en su adhesión o unión interfacial [33], [77], [78]. De hecho, las resistencias a la tensión de los nanocompuestos dependen en gran medida de la buena interacción interfacial entre nanopartícula-polímero para lograr una transferencia de tensión efectiva de los nanorrellenos a las matrices. Otro factor que influye en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos es la cantidad de carga de nanopartículas, un exceso de estas podría generar defectos dentro de la matriz [33].

Comprender los efectos de las cargas de nanopartículas en las propiedades mecánicas de composites es de vital importancia, para ello se han desarrollado muchos modelos matemáticos que ayudan a predecir las propiedades mecánicas de estos materiales. Estos modelos generalmente asumen una perfecta adhesión entre los componentes, dejando de lado muchos fenómenos como los interfaciales, aglomerados, entre otros. Entre los modelos más importantes para predecir el módulo elástico de los nanocompuestos se tienen: el modelo de Voigt, Guth y Halpin Tsai (H-T).

El modelo de Voigt: Este modelo toma en cuenta la influencia del módulo elástico promedio y la fracción de volumen de cada componente, es decir, se cumple la regla de mezclado [79]. Este modelo está dado por:

$$E_c = E_d \phi_d + E_m (1 - \phi_d) \quad (1.22)$$

donde ϕ_d es la fracción en volumen de los rellenos, E_c , E_m y E_d son los módulos elásticos de compuestos, matrices y rellenos, respectivamente.

Modelo de Guth: En 1945 Guth propuso un modelo fenomenológico para predecir la rigidez de los compuestos poliméricos, y que era de naturaleza más generalizada. Esto expresa la relación entre el módulo de young (E_c) del compuesto y el de la matriz, bajo una función polinomial de segundo orden de la fracción de volumen del relleno ϕ_d [80].

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5\phi_d + 14.1\phi_d^2 \quad (1.23)$$

La ecuación (1.23) es aplicable a elastómeros rellenos con cargas menores al 10% en volumen. Para concentraciones más altas de relleno, es decir, más del 10% en volumen, el módulo aumenta mucho más rápidamente que la ecuación (1.23) predeciría. La razón puede atribuirse a la formación de una red por las cadenas de relleno esféricas. Teniendo en cuenta que las cadenas compuestas de rellenos esféricos son similares a partículas de relleno en forma de varilla incrustadas en una matriz continúa.

Modelo Halpin-Tsai: El modelo Halpin Tsai (H-T) ofrece una predicción razonable de los módulos elásticos de los compuestos unidireccionales con respecto a la fracción de volumen y la geometría de los rellenos [81]. El modelo H-T se utiliza tanto para rellenos continuos como para discontinuos, rellenos similares a fibras o escamas con diferentes direcciones de alineación [77]. El módulo de elasticidad de los materiales compuestos se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta_L \phi_P}{1 - \eta_L \phi_P} \quad (1.24)$$

donde η_L está dado por:

$$\eta_L = \frac{(E_d/E_m) - 1}{(E_d/E_m) + \xi} \quad (1.25)$$

donde ξ es una constante que depende de la geometría y las relaciones de aspecto de los rellenos en compuestos. Para refuerzos de relleno de forma laminar perfectamente orientados, como plaquetas rectangulares ξ puede darse en la siguiente forma [77].

$$\xi = 2\alpha \quad (1.26)$$

Además, para las plaquetas orientadas al azar, el módulo elástico de los nanocompuestos se puede calcular como [82]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3(1 + \xi \eta_L \phi_P)}{8(1 - \eta_L \phi_P)} + \frac{5(1 + 2\eta_T \phi_P)}{8(1 - \eta_T \phi_P)} \quad (1.27)$$

Con:

$$\eta_T = \frac{(E_d/E_m) - 1}{(E_d/E_m) + 2} \quad (1.28)$$

$$\xi = \frac{2}{3}\alpha \quad (1.29)$$

Wu y col. [32] investigaron el efecto de la adición de nanoarcillas sobre el módulo elástico del caucho (NBR), se utilizaron los modelos de Guth, Halpin-Tsai para validar los resultados. Como se muestra en la Figura 1.22, los módulos predichos por el modelo de Halpin-Tsai se ajustan en gran medida para cargas de arcilla menores al 6% en volumen, sin embargo, para cargas mayores a esta, las predicciones son más bajas que los datos experimentales. Esto lo atribuyeron a que la contribución de la arcilla en forma de placa (dos dimensiones) al módulo, es menor que una fase dispersa en forma de fibra (una dimensión). Mientras que el modelo de Guth predice de mejor manera los valores del módulo, validando la aplicabilidad del mismo a este tipo de sistemas. Mohapatra y col. [83] informaron resultados con la misma tendencia cuando se trabaja en nanocompuestos de PLA/arcilla.

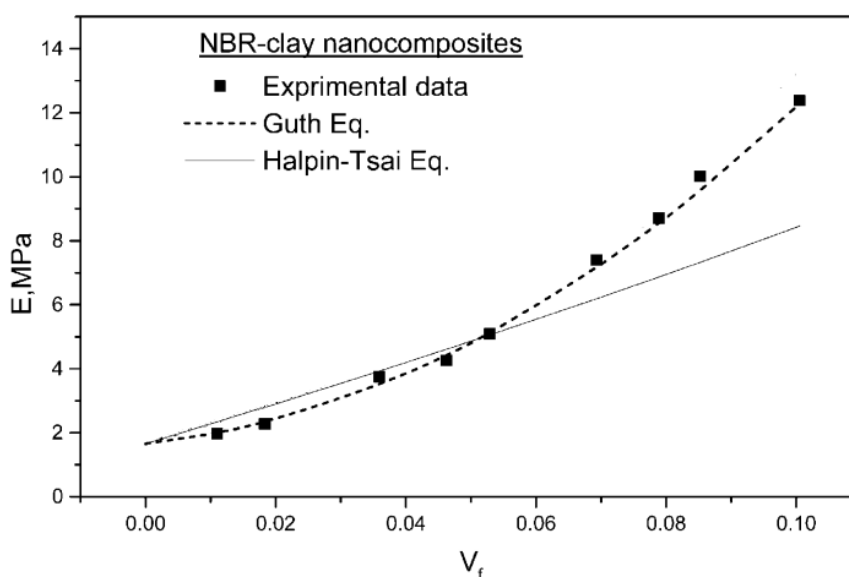


Figura 1. 22 Módulo elástico medido experimentalmente y predicciones teóricas mediante el modelo de Guth, Halpin-Tsai para nanocompuestos de (NBR/arcilla) [32].

1.8. GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO

El carbono existe en diferentes formas alotrópicas desde cero dimensionales hasta tridimensionales. Entre estas configuraciones tenemos a los fullerenos que se obtienen envolviendo una hoja de grafeno en forma esférica (Bucky ball), los nanotubos de carbono (CNT) que se obtienen enrollando una lámina de grafeno hasta formar una estructura cilíndrica, finalmente, el grafito que consiste en varias capas de hoja de grafeno individuales unidas por enlaces de van der Waals [84]. En la Figura 1.23 se muestra las formas alotrópicas del carbono.

El grafeno fue descubierto en 2004 por Geim y Novoselo mientras aplicaban un poco de cinta adhesiva a un bloque de grafito [85]. Es un material con una estructura laminar bidimensional (2D) con átomos de carbono hibridados sp^2 configurados en una estructura

hexagonal, en forma de panal y cada átomo de carbono está unido covalentemente en el mismo plano como se muestra en la Figura 1.23 [84], [86].

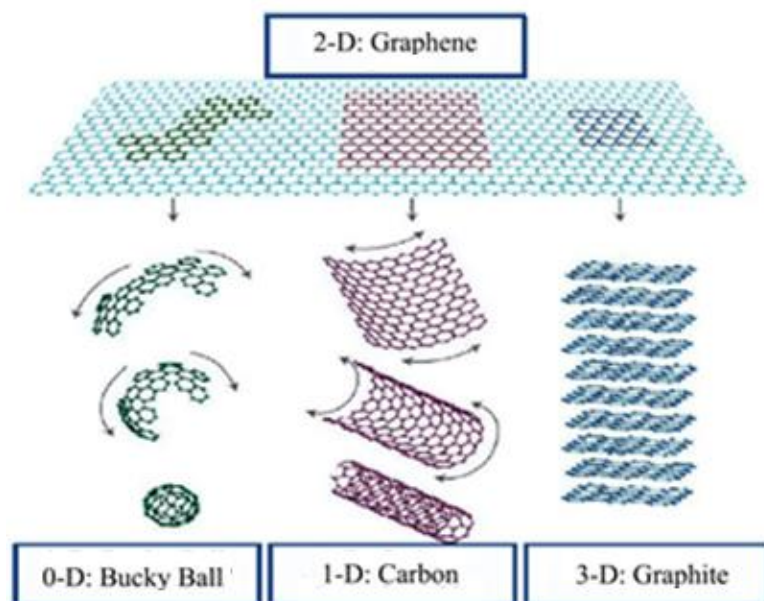


Figura 1. 23 Ilustración del Grafeno y las posibles estructuras que da origen [84].

El grafeno se destaca por sus excepcionales propiedades como las térmicas, electrónicas, mecánicas y ópticas, además de su inmensa área superficial [84], [87]. Para tener una idea, este material es mejor conductor que el cobre, más fuerte que el diamante y un millón de veces más delgado que el papel (su espesor es comparable con el diámetro de un átomo) [85]. Entre sus propiedades, el grafeno tiene una superficie específica de $2630 [m^2 g^{-1}]$ [85], una movilidad intrínseca de $200.000 [cm^2 V^{-1} s^{-1}]$ [88], un módulo de Young de $1.0 [TPa]$ y una conductividad térmica de $5000 [W m^{-1} K^{-1}]$ [89]. Además de lo anterior, tiene una buena transmitancia óptica (97.7%), alta conductividad eléctrica y capacidad para soportar una densidad de corriente de $108 [A cm^{-2}]$ [89], [90]. Debido a sus interesantes propiedades, muchos investigadores han mostrado un alto interés en el estudio del grafeno y sus derivados, principalmente en el campo de la ciencia de los materiales y la física de la materia condensada con diversas aplicaciones, como ser: las membranas [91], electrónica [90], [92] baterías de iones de litio [93], electrodos [94], [95], supercondensadores [96], sensores [88], entre otros.

Si bien las aplicaciones del grafeno pueden ser muy prometedoras, las técnicas de producción a escala industrial aún están siendo investigadas. El grafeno producido a través de la escisión micromecánica del grafito era puro y de buena calidad, aunque requería mucho tiempo y era incapaz de producirse a gran escala; por lo tanto, existe una necesidad creciente de producir grafeno en grandes cantidades y con alta calidad [84]. Recientemente, se han informado varias técnicas para la fabricación y síntesis de grafeno, como el crecimiento epitaxial [96], exfoliación mecánica [97], síntesis química [98],

deposición térmica química en fase de vapor (CVD) [99], entre otros. La síntesis química mediante la reducción química de óxido de grafito (GO) es una de las formas convencionales de preparar grafeno en grandes cantidades.

El óxido de grafito (GO) es una forma oxidada de grafeno, se caracteriza por tener una monocapa gráfitica con regiones aromáticas distribuidas al azar (átomos de carbono sp^2) y regiones alifáticas oxigenadas (átomos de carbono sp^3) que están decoradas por una gran cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno como el hidroxilo, epóxido, carbonilo y carboxilo, distribuidos en su plano base y sus bordes como se muestra en la Figura 1.24.

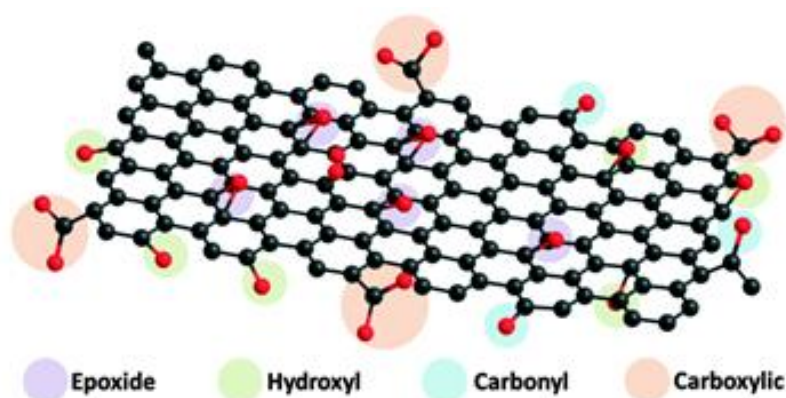


Figura 1. 24 Estructura química del óxido de grafeno [100].

El GO se puede sintetizar a través de tres principales métodos; el método Brodie [101], el de Staudenmaier [102] y el método Hummers [103]. Los métodos consisten en la oxidación del grafito a través de oxidantes fuertes como ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), ácido nítrico y permanganato de potasio. Brodie y col. [101] sintetizaron por primera vez el GO mediante la adición de clorato de potasio ($KClO_3$) a una suspensión de grafito en presencia de ácido nítrico (HNO_3). Sin embargo, el proceso requería largos tiempos, implicaba varios pasos y era altamente peligroso. Staudenmaier y col. [102] modificaron el método de Brodie con la inclusión de H_2SO_4 concentrado y resultó en la producción de GO altamente oxidado en un solo paso. Finalmente, el método de Hummers [103] es uno de los métodos más utilizados incluso en la actualidad, este implica la oxidación del grafito mezclando la suspensión de grafito en nitrito de sodio ($NaNO_2$), H_2SO_4 concentrado y permanganato de potasio ($KMnO_4$). En La Figura 1.25 se muestra un diagrama resumido de los métodos de síntesis de GO a partir de grafito.

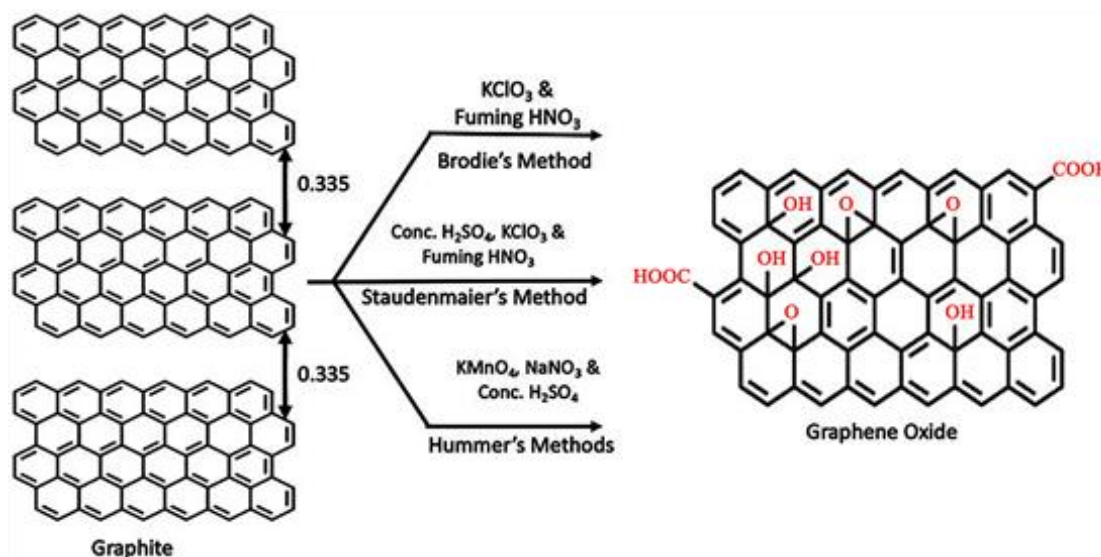


Figura 1. 25 Métodos de síntesis del óxido de grafito (GO) por oxidación química [84].

El GO producido resulta ser hidrófilo por la presencia de grupos funcionales oxigenados en su estructura, tiene una gran área superficial, es aislante eléctrico, es adecuado para ser usado en composites, ya que puede ser mezclado fácilmente con polímeros y otros materiales. Además, sus grupos funcionales promueve una dispersión homogénea de GO en matrices poliméricas polares como el PVA, PEG, quitosano, etc [104] [68] [105]. Sin embargo, para mejorar la compatibilidad del GO con matrices poliméricas con baja polaridad, la eliminación de grupos funcionales muchas veces es requerida, teóricamente, una simple reducción de GO debería eliminar los grupos de oxígeno y volver a hibridar los átomos de carbono sp^3 afectados a carbono sp^2 , dejándolos libres de grupos funcionales y sin defectos. Sin embargo, experimentalmente, después de cualquier tratamiento reductor de GO, queda un número crítico de grupos oxigenados y con defectos. Estos defectos afectan las propiedades de GO térmicamente reducido (rGO), principalmente a su conductividad eléctrica [100].

Por lo anterior, es importante buscar alternativas para mejorar la compatibilidad del GO con matrices poliméricas apolares como el PE, PP, PLA, PS, entre otros, sin afectar la estructura basal del GO. La funcionalización química del GO; principalmente con moléculas orgánicas, es una de las alternativas para mejorar la compatibilidad ente el GO y diferentes matrices poliméricas, a continuación, se describen algunos de ellos.

1.8.1. Funcionalización del óxido de grafeno

Gracias a la abundancia de los grupos hidroxilo, carboxilo y epoxi, el GO ha sido seleccionado como material de partida para realizar funcionalizaciones covalentes y no covalentes, principalmente para mejorar la compatibilidad entre el polímero y el GO para la formulación de compósitos.

a) Funcionalización covalente de óxido de grafeno

La funcionalización covalente del GO se han realizado mediante diferentes tipos de reacciones químicas, como ser: reacciones de sustitución nucleofílica, esterificación, amidación, entre otros [106].

Las reacciones de amidación han sido ampliamente utilizadas para funcionalización covalente entre los grupos carboxi del GO y compuestos terminados en aminas. Uno de los primeros trabajos reportados fue la formación de enlaces amidas entre octadecilamina (ODA) y los grupos carboxílicos de GO [107]. En resumen, el GO se dispersó en agua y la ODA en N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) y DMF a reflujo constante a 90°C como se muestra en Figura 1.26. Además, se encontraron reportes de funcionalización de GO mediante las reacciones de sustitución nucleofílica entre el grupo epoxi del GO y la amina primaria de la ODA, utilizando etanol y agua como solventes, con esta metodología se obtuvieron rendimientos de hasta un 32% en peso [108], [109], el mecanismo general de la reacción de sustitución nucleofílica de GO se muestra en la Figura 1.27. Siguiendo esta misma analogía se realizaron funcionalizaciones con diferentes tamaños de cadenas de alquilaminas [110]–[112].

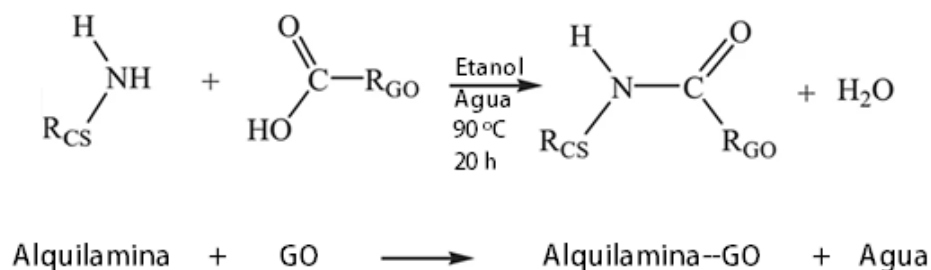


Figura 1. 26 Mecanismo de reacción de amidación del óxido de grafeno (GO).

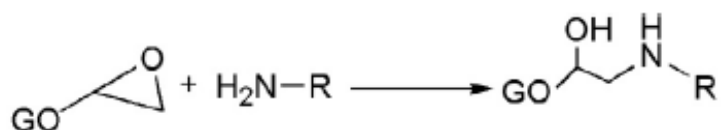


Figura 1. 27 Mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica del óxido de grafeno (GO).

Siguiendo los mismos mecanismos, el GO puede injertarse en cadenas poliméricas que tienen especies reactivas como hidroxilos y aminas, tales como el alcohol polivinílico (PVA), poli-(etilenglicol) (PEG), polialilamina, entre otros. El PVA se puede injertar en nanoplaquetas GO a través de enlaces éster entre los grupos hidroxilo de PVA y los grupos carboxílicos de GO, estos enlaces covalentes se pueden lograr por formación directa o después de la transformación de carboxilatos en cloruros de acilo más reactivos [100]. Salavagione y col. [113] y Cano y col. [114] modificaron el GO por reacción de esterificación

directa en presencia de DCC como solvente y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador, para luego ser reducidos usando hidrato de hidracina (N_2H_4), en la Figura 1.28 y 1.29 se muestra el procedimiento general utilizado.

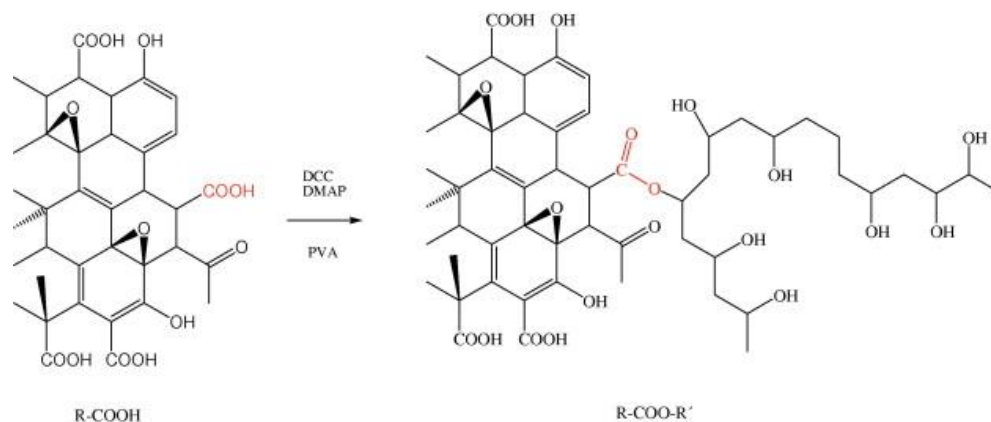


Figura 1. 28 Funcionalización del óxido de grafeno (GO) con alcohol polivinílico (PVA) mediante una reacción de esterificación [114].

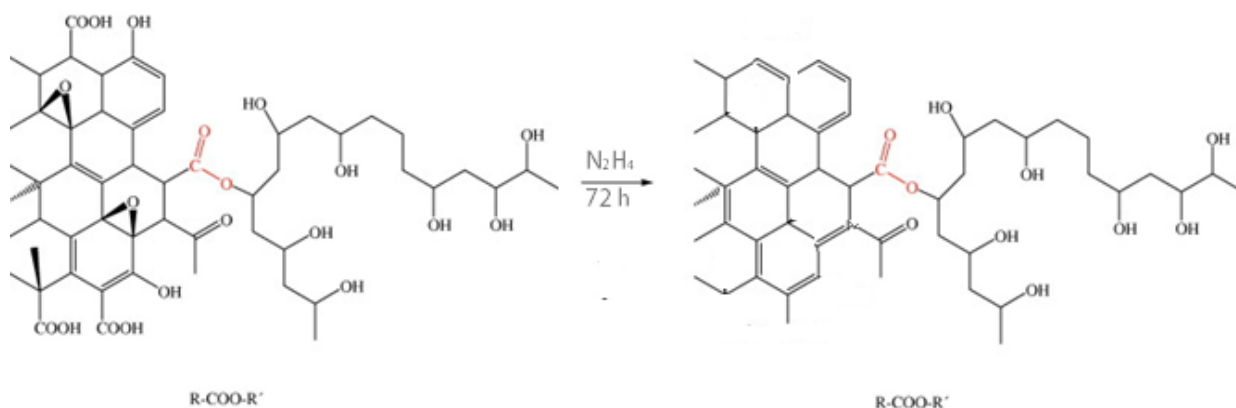


Figura 1. 29 Ilustración esquemática de la reducción de GO-PVA con hidracina [113].

La funcionalización química además de mejora la compatibilidad con polímeros mejora la dispersión en solventes orgánico, lo cual facilita la formulación de compósitos mediante la técnica de mezclado en solución.

b) Funcionalización no covalente de óxido de grafeno

La funcionalización no covalente del GO se basa principalmente en interacciones físicas, como puentes de hidrogeno, fuerzas de van der Waals, interacciones π - π , enlaces de coordinación, interacciones iónicas y electrostáticas [115]. Las fuerzas de van der Waals se desarrollan entre el GO y moléculas orgánicas con alto carácter hidrofóbico, mientras que las interacciones π - π son comunes entre GO y moléculas con un sistema de las enlaces π .

Finalmente, las interacciones iónicas y por puente de hidrógeno a menudo están involucrados con los grupos oxigenados presentes en los bordes del GO [116].

Se han realizado muchos trabajos relacionados con la funcionalización no covalente del GO. Xie y col. [104] realizaron la funcionalización con quitosano (CH)/dextrano para entrega de medicamentos. El GO captura los grupos amino e hidroxilo de quitosano a través de interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno, lo que resultó en la dispersabilidad del compuesto en agua. Por otro lado, Huang y col. [68] y Liu y col. [105] prepararon un compuesto de PVA con GO, donde el enlace de hidrógeno hace que el GO y el PVA se unan fuertemente debido a la existencia de grupos que contienen oxígeno del GO y grupos hidroxilos del polímero. Del mismo modo, el GO combina con diferentes óxidos metálicos. Zhang y col. [117] sintetizaron compuestos de rGO/TiO₂ mediante la hidrólisis del titanato de tetrabutilo en una dispersión de nanoplaquetas de rGO seguido de recocido térmico a 450°C. Este material fue utilizado como catalizador para producción de H₂ a partir del agua. Nanopartículas de ZnO también se han depositado en la superficie del GO; esto da como resultado interesantes propiedades optoelectrónicas [118]. Finalmente, se han depositado nanopartículas metálicas en la superficie del GO, como el oro [119], la plata [120], entre otros, mediante la reducción directa de sus sales respectivas.

1.8.2. Nanocompuestos poliméricos en base a GO

El GO se puede utilizar como relleno para crear una amplia gama de estructuras poliméricas compuestas, con el fin de crear materiales con nuevas y mejoradas propiedades. Debido a su gran área específica y alta relación de aspecto, los compuestos poliméricos rellenos GO térmicamente reducido (rGO) presentan una conductividad eléctrica mejorada. La incorporación de (rGO) en PET dio como resultado un fuerte aumento de la conductividad, alcanzando un valor terminal de 2.11 S/m con un contenido de relleno de 3.0% en volumen. Por el contrario, la conductividad de los compuestos en base a grafito son bajas en comparación a las mezclas con rGO, incluso con cargas altas de grafito como se muestra en la Figura 1.30 [90]. Se mostraron resultados similares en compuestos de grafeno/poliestireno (grafeno-PS) mezclados en solución, alcanzando una conductividad de 1 S/m con 2.5% en volumen [92]. Las propiedades mecánicas de composites a base de GO también fueron estudiadas. Se prepararon mezclas de poliuretano (PU) y GO, con cargas del 4.4% en peso de GO, el módulo de Young y la dureza de los compuestos se muestran superiores en aproximadamente un 900% y un 327% respectivamente [121]. Este aumento se debe principalmente a la transferencia de carga eficiente entre el GO y la matriz de PU, logrando una mejora significativa en las propiedades mecánicas.

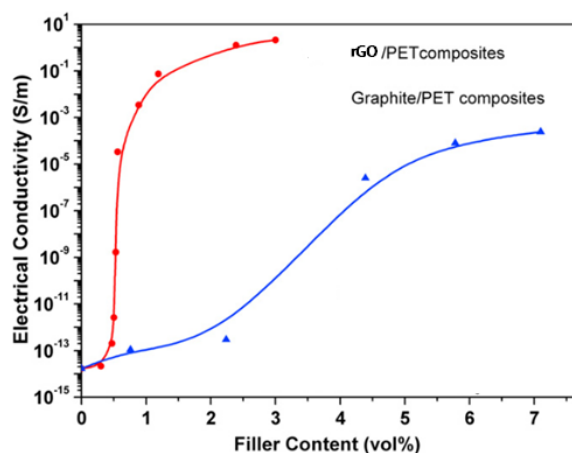


Figura 1. 30 Conductividad eléctrica frente al contenido de relleno para nanocompuestos de PET/rGO y compuestos de PET/grafito [90].

Por otro lado, el GO funcionalizado químicamente ha sido ampliamente investigado para mejorar diferentes propiedades en los polímeros. Li y col. [109] funcionalizaron GO con ODA y una simultánea reducción, la cadena de ODA hizo que el GO hidrófilo fuera hidrofóbico, que puede ser usado como relleno en polímeros y aumentar la barrera al vapor de agua. Además, pudieron evidenciar que el GO aislante al ser funcionalizado con ODA era altamente conductor, al agregar 0.92% de GO-ODA en poliestireno (PS) se logró una conductividad de 4.6×10^{-1} S/m, mientras que para la misma cantidad de carga de GO la conductividad es 1×10^{-12} S/m. Larsson y col. [110] modificaron el GO con diferentes longitud de cadenas de alquilaminas y estudiaron los efectos en las propiedades del poli-(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato) [P(3,4HB)]. Los resultados mostraron una mejora en el alargamiento a la rotura y el límite elástico. Además, se pudo evidenciar un incremento en la temperatura de cristalización (T_c) y el grado de cristalinidad (X_c) con el aumento de contenido de relleno hasta 2% en peso, este comportamiento se atribuyó a que las cadenas de alquilaminas generan un efecto nucleante junto con las nanopartículas y este efecto fue más notorio en las cadenas más pequeñas de alquilaminas.

Las propiedades de barrera en composites a base de GO también fueron investigadas. Tseng y col. [122] fabricaron nanocompuestos de poliimida (PI) y óxido de grafeno (PI/GO) con diferentes cargas de GO mediante la técnica de mezclados en solución. Encontraron que la permeabilidad al vapor de agua se redujo un 83% con un contenido bajo de GO (0.001% p/p), para cargas mayores hubo una disminución gradual a medida que el contenido de relleno aumentaba a 0.01% en peso, como se muestra en la Figura 1.31. La mejora en las propiedades de los composites de PI/GO fue atribuida a la alta relación de aspecto y estructura laminar del GO. Este trabajo fue respaldado por estudios posteriores, que también informaron excelentes reducciones en la permeabilidad de polímeros al vapor de agua, con la adición de niveles muy bajos de grafeno y óxido de grafeno modificado [123]–[125].

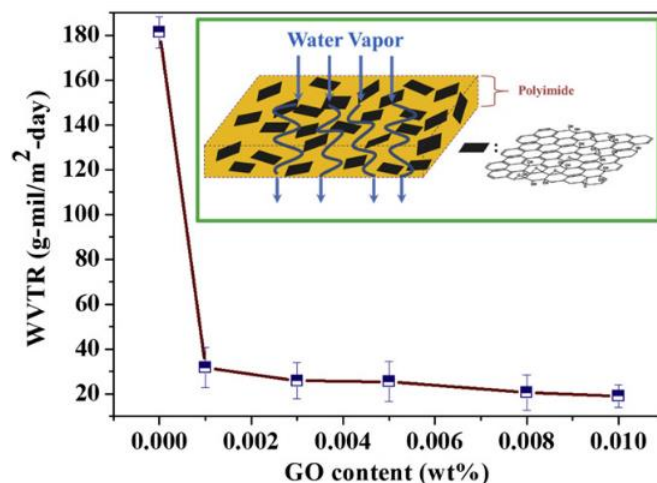


Figura 1. 31 Efecto del contenido de GO sobre la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) en películas de nanocompuestos PI/GO [122].

Kunli y col. [126] prepararon películas compuestas de PLA/rGO de arquitectura sándwich (formadas por compresión), lograron una reducción del 87.6% en la permeabilidad al vapor de agua, del mismo modo, la permeabilidad al oxígeno se redujo en un 99%. Las excelentes propiedades de barrera se atribuyen principalmente a la microestructura laminar compacta y la hidrofobicidad del rGO. Otro estudio informó el uso de óxido de grafeno térmicamente reducido (rGO) como película de barrera impermeable y revestimiento protector. La película rGO exhibió una propiedad de barrera excepcional hacia diferentes gases como el He, H₂, vapor de agua y ácido fluorhídrico HF [28].

CAPÍTULO II. HIPÓTESIS DEL TRABAJO

El óxido de grafeno funcionalizado con alquil-aminas (GO-DA, GO-ODA) presentará afinidad con la matriz polimérica (PLA), lo que favorecerá su dispersión. Además, debido a sus características morfológicas y estructurales aumentará las propiedades de barrera del PLA. Asimismo, promoverá la cristalización del PLA, dado que el relleno puede actuar como centro de nucleación, que también favorecerá las propiedades de barrera.

CAPÍTULO III. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Preparar nuevos materiales poliméricos biodegradables de tipo nanocompuestos de PLA y óxido de grafeno funcionalizado con dos tipos de alquil-aminas, que presenten propiedades de barrera a gases para aplicaciones en el embalaje de alimentos.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener óxido de grafeno (GO) mediante el método de Hummers modificado.
- Modificar el GO químicamente con dos tipos de alquil-aminas (Decilamina (DA) y Octadecilamina (ODA)).
- Caracterizar la estructura química GO funcionalizado y con esto calcular el rendimiento de la funcionalización.
- Preparar nanocompuestos de PLA/GO modificado con diferentes porcentajes de nanopartículas, mediante mezclado en fundido.
- Caracterizar los nanocompuestos preparados desde el punto de vista de la estructura química y morfología.
- Estudiar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los nanocompuestos.
- Hacer un análisis comparativo para ver el efecto del tamaño de cadena de las alquilaminas en las propiedades señaladas.

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA

4.1. MATERIALES

La matriz polimérica utilizada para la preparación de nanocompuestos fue el poli-(ácido láctico) (PLA) de grado comercial, fabricado por NatureWorks y conocido con el nombre comercial de Biopolymer 4032D. Este material tiene una densidad de 1.24 [g/cm³], un punto de fusión de 170°C.

El polvo de grafito con tamaño de partícula menor a 50 micrones, ácido sulfúrico (H₂SO₄) con pureza del 98.08%, permanganato de potasio (KMnO₄) al 99%, ácido clorhídrico (HCl) en concentración 32%, el nitrato de sodio (NaNO₃) con pureza del 99.5%, la decilamina y la octadecilamina fueron obtenidos de la empresa alemana Merck. El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) se compró de la empresa Kadus S.A.

4.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

4.2.1. Producción de óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) se produjo mediante el método modificado de Hummers, que consiste en la oxidación del grafito usando agentes oxidantes fuertes como se describe a continuación. Se dispersa 10 [g] de grafito en 250 [ml] de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 98% de pureza con agitación constante. A esta mezcla se agregó 5 [g] de nitrato de sodio (NaNO₃) y se agitó durante 30 [min] en un baño de hielo. Posterior a esto, se agregó 30 [g] de permanganato de potasio (KMnO₄), el cual se fue agregando 1.5 [g] cada 12 [min], hasta completar la cantidad mencionada (4 horas), la temperatura se mantuvo cercana a los 0°C para evitar el sobrecalentamiento y posibles accidentes. Terminada la dosificación de KMnO₄, la dispersión resultante se agitó a temperatura ambiente por 30 [min]. La dispersión se vertió (cuidadosamente) en un recipiente que contenía 500 [ml] de agua destilada, luego, se le agregó lentamente 480 [ml] de H₂O₂ al 5% en peso para eliminar el exceso de KMnO₄. La solución se deja sedimentar por 24 h. al sedimento se realiza un lavado con HCl y se separa el GO por filtración, a esto se agrega agua destilada y se deja sedimentar el GO durante otras 48 h, se filtra y se repite este procedimiento hasta que el pH de la solución sea neutro. Finalmente, se lleva a cabo el secado al vacío del GO a 80°C durante 10 h como se describe en trabajos previos [103], [109]. En la Figura 4.1 se presenta un esquema del proceso de producción del GO.

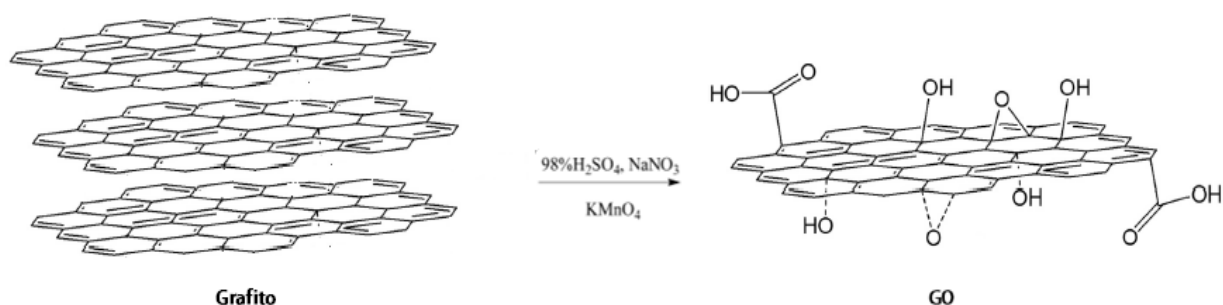


Figura 4. 1 Esquema de producción de Óxido de Grafeno (GO) [103].

4.2.2. Modificación química del óxido de grafeno

La funcionalización de GO se llevó a cabo mediante la dispersión de 2 [g] de GO en 400 [ml] de agua desionizada exfoliado mediante ultrasonido durante 30 [min]. La suspensión se mezcló con una disolución de 3 [g] de alquilamina en 200 [ml] de etanol en un matraz de 1 [l], se deja reaccionar con agitación vigorosa. Para estudiar los efectos de la temperatura en la funcionalización, las reacciones se llevaron a cabo a dos temperaturas diferentes: a temperatura ambiente por 24 h y a 80°C durante 8 h; esta última utilizando un sistema con reflujo. Posterior a esto, la mezcla se filtró con una membrana de PP y se lavó con etanol caliente (50°C) para eliminar el exceso de alquilaminas. Este proceso se repitió 5 veces para eliminar la mayor cantidad posible de alquilaminas físicamente absorbidas. Finalmente, la mezcla se secó en un horno a 80°C durante 24 h [109], [127].

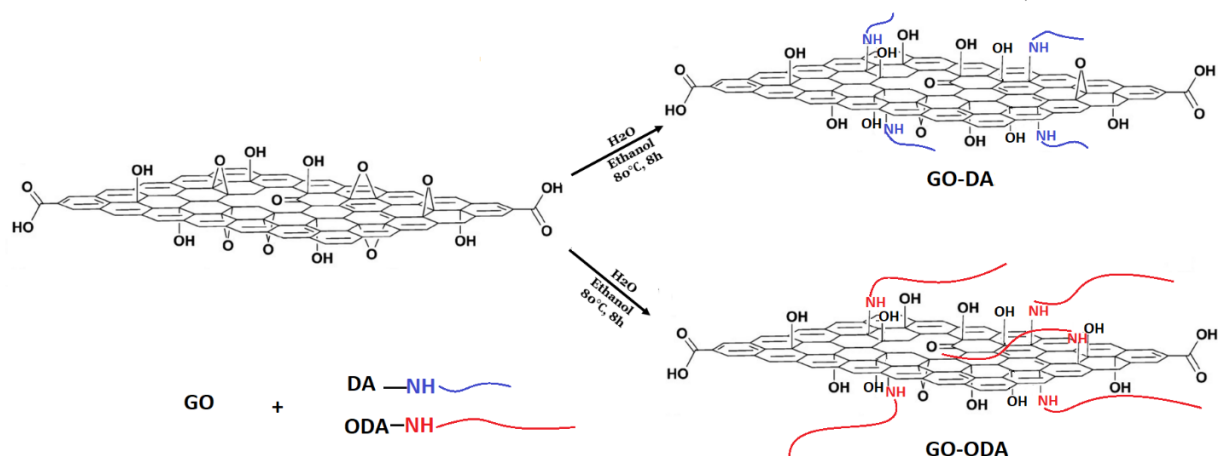


Figura 4. 2 Esquema de la modificación química del GO con alquil-aminas, adaptado de [127].

4.2.3. Preparación de nanocompuestos de PLA/GO-DA y PLA/GO-ODA

La preparación de los nanocompuestos se realizó mediante la técnica de mezclado en fundido, debido a la sencillez y a la aplicabilidad que puede tener a nivel industrial. Tanto las nanopartículas como el PLA fueron previamente secados en una estufa a 80°C por 10

h. Para preparar las mezclas, se utilizó un mezclador discontinuo “Brabender Plasti Corder” de doble tornillo con una capacidad de procesamiento de 40 cm³. En primera instancia, se adiciona el PLA dentro de la cámara del Brabender, que esta 40°C por encima de la temperatura de fusión del PLA, una vez fundido el PLA a 210°C, se agrega las nanopartículas de GO funcionalizado (previamente pulverizadas) con diferentes cargas (0.2, 0.7, 2%p/p); el proceso de mezclado se realiza mediante agitación mecánica generada por los dos tornillos de la cámara, se mezclan durante 10 minutos a una velocidad de 110 rpm para finalmente ser enfriadas hasta temperatura ambiente.

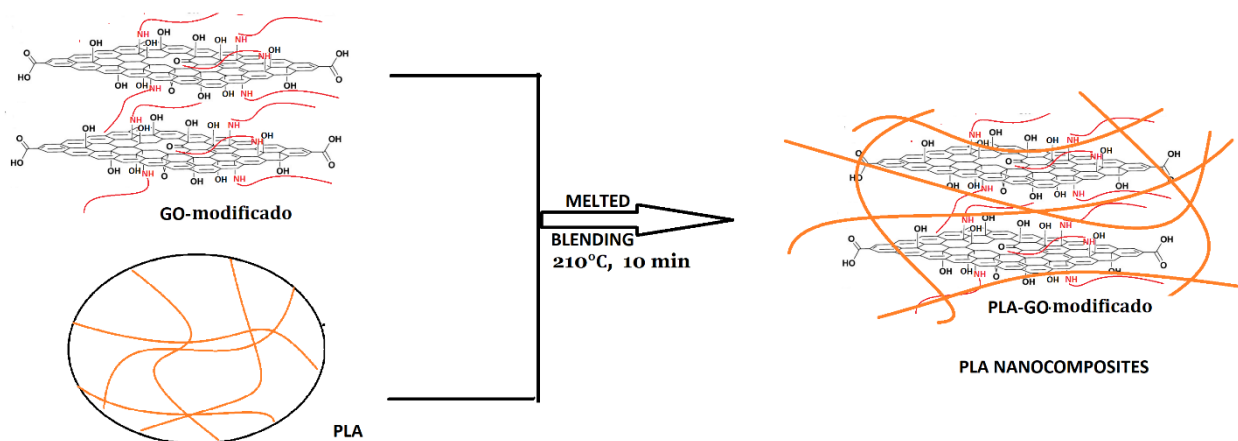


Figura 4. 3 Preparación de nanocompuestos de PLA/GO modificado mediante mezclado en fundido.

4.2.5. Preparación de muestras para análisis

Las muestras para análisis se prepararon en estado fundido en una prensa hidráulica marca HP (modelo D-50) con un sistema de calentamiento eléctrico. Los nanocompuestos de poli-(ácido láctico), fueron fundidos a 210°C y prensados a 50 bar por 4 minutos, posterior a esto se enfriaron con agua hasta 70°C. Se utilizan moldes de 1 [mm] de espesor para ensayos de esfuerzo-deformación, mientras que moldes de 0.1 [mm] se utilizaron para medir la permeabilidad al oxígeno, vapor de agua, TGA, y Microscopía óptica.

4.2.4. Técnicas de Caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas para la caracterización, tanto para las nanopartículas como para los nanocompuestos preparados. A continuación, se describen algunas particularidades de cada técnica utilizada.

a) Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés) se utiliza para determinar la distancia interláminar de GO y GO funcionalizado. Esta técnica consiste en la incidencia de rayos X de longitud de onda constante sobre una muestra. Para las muestras de nanopartículas, se utilizó un difractómetro Siemens D5000 que posee un sistema de

difracción con detector de centelleo y geometría Bragg-Brentano, funciona con una fuente de radiación de CuK α filtrada con un monocromador de grafito ($\lambda = 1.5406[\text{\AA}]$) a 40[kV] y 30 [mA] en el rango 2θ de 2°-80° a una tasa de barrido de 0.02°[1/s].

Las distancias interlaminares (d) de las nanopartículas se determinaron mediante la ecuación de Bragg, como se muestra a continuación:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.30)$$

Donde λ , n y θ son la longitud de onda, entero positivo y el ángulo de difracción, respectivamente.

b) Espectroscopia FT-IR

La espectroscopía FT-IR se utiliza para estudiar cualitativamente la modificación de las muestras de GO-DA y GO-ODA, el cual permite identificar las especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales ($C-H$, $C=O$, $C-OH$, etc.) presentan bandas de absorción en el espectro IR. Las muestras fueron analizadas en un equipo Nicolet iS10, disponible en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

c) Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza para determinar la pérdida de masa de las muestras en función de la temperatura. Además, la curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original y del residuo final. Esta técnica también se utiliza para estudiar las propiedades térmicas de los nanocompuestos y determinar la temperatura de inicio de degradación ($T_{\text{on-set}}$), la temperatura de descomposición máxima (T_{peak}) temperatura final de degradación ($T_{\text{off-set}}$). Para este propósito, se calentaron aproximadamente 10 mg de muestra en un equipo SDT (TGA-DSC) Q600 thermal analyzer a una velocidad de 10°C/min entre 25°C y 700°C, todos los análisis se realizan bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50mL/min.

d) Análisis elemental

Para estudiar la composición química de las nanopartículas de GO y GO funcionalizado se utilizó el análisis elemental. Para las muestras analizadas, se determinó el contenido de carbono (C), oxígeno (O), hidrógeno (H) y nitrógeno (N); este último, debido a la funcionalización del GO con alquilaminas. Los análisis se realizaron en analizador elemental *leco chns-932* en el Instituto de Química de la Universidad Federal de Rio Grande del Sur, Brasil.

e) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron utilizando un DSC Instruments Q2000. Muestras de nanocompuestos de 10 mg fueron sometidas a diferentes ciclos térmicos. 1) Calentamiento desde 20 a 270°C, se mantiene a esta temperatura durante 3 [min] 2) enfriamiento 270 a 20°C, se mantiene a 20°C durante 3 [min], posterior a esto, se realiza calentamiento a 270°C. En todos los casos se usó una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min y flujo de nitrógeno de 60 mL/min.

f) Dispersión de partículas

Para determinar el grado de dispersión de las partículas en la matriz polimérica, se tomaron fotos de microscopía óptica con una cámara Leica MC 170 HD, en un microscopio Leica modelo 020-520.007 a un aumento de x100.

g) Ensayos de esfuerzo-deformación

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos (PLA/GO modificado) se midieron mediante ensayos de tensión-deformación, con un equipo de tensión universal marca Jinan modelo WDW-S5, a una velocidad de deformación de 50 [mm/min] a temperatura ambiente. Las muestras se prepararon en probetas de 1 [mm] de espesor, cinco muestras de cada uno fueron testeadas. De este ensayo se registraron los valores promedios del módulo de Young, resistencia a la tracción y elongación a la rotura, para el PLA y sus nanocompuestos.

h) Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua fue determinada mediante el método del “Vaso Seco” (Dry cup method) [128], que consiste en cubrir un recipiente herméticamente sellado con una película del material en estudio, al interior del recipiente se agregan aproximadamente 2[g] de un agente desecante (pentóxido de fósforo). Las muestras se ingresaron a una cámara cerrada con una humedad relativa del 99% y temperatura ambiente. Se realizan mediciones diarias de la masa del recipiente, utilizando una balanza analítica durante un periodo de 10 días. El incremento de la masa total del recipiente corresponde al vapor de agua que ha permeado a través de la película, que es absorbido por el agente desecante. Con la información obtenida se construye un gráfico de aumento relativo de la masa en función del tiempo y se calcula la pendiente de la curva. La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$WVP = \frac{d}{A p_{sat} HR} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (1.31)$$

dónde d , A corresponden al espesor y el área de la muestra, p_{sat} es la presión de saturación del agua a la temperatura del sistema de análisis, HR es la humedad relativa dentro de la cámara y dm/dt es la pendiente del gráfico obtenido con los datos experimentales.

i) Permeabilidad al oxígeno

Para determinar las propiedades de barrera al oxígeno de las muestras se utilizó el método del “*tiempo de retardo*” (*Time Lag* [54]), con oxígeno como gas permeante. El método consiste en aislar 2 cámaras separadas por una película del material polimérico a analizar. En la primera cámara se introduce el gas permeante a una presión determinada (p_0), mientras en la segunda cámara se mantiene a una presión cercana al vacío. Se mide la variación de presión en función del tiempo y con el modelo siguiente es posible calcular la permeabilidad:

$$k = \frac{v_c \cdot d}{A R \cdot T \cdot p_0} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (1.32)$$

dónde d , A corresponden al espesor y al área efectiva de la muestra, v_c es el volumen de la cámara de baja presión, R a la constante universal de los gases, T es la temperatura, p_0 la presión inicial en la cámara de alta presión y $(\partial p(t)/\partial t)$ es la pendiente del gráfico en estado de flujo estacionario. Este parámetro fue medido utilizando un equipo de permeabilidad de gases Lyssy modelo L100-5000.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el presente trabajo. En la primera parte se muestran los resultados de la síntesis y la caracterización de las nanopartículas de óxido de grafeno (GO) y este funcionalizado con dos tipos de alquilaminas (Decilamina (DA) y Octadecilamina (ODA)). En la segunda parte, se presenta los resultados de la caracterización y las propiedades de los nanocompuestos de PLA, preparados con cargas másicas de 0.2, 0.7 y 2% de GO funcionalizado.

5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

La funcionalización del GO se llevó a cabo mediante una reacción química entre los grupos funcionales del GO y el grupo amino de las alquilaminas. En la Tabla 5.1 se presenta el estudio de los efectos de parámetros como la temperatura y tiempo sobre la cantidad del producto final obtenido.

Tabla 5. 1 Tabla comparativa de cantidades másicas obtenidas a diferentes condiciones de reacción después de la funcionalización. Para todas las reacciones químicas se utilizaron inicialmente 2 [g] de GO.

Compuesto	Temperatura de reacción [°C]	Tiempo de reacción [h]	Cantidad obtenida [g]	Incremento masa [%]
GO-DA1	25	24	2.10 ± 0.04	5
GO-DA2	80	8	2.14 ± 0.02	7
GO-ODA1	25	24	2.44 ± 0.06	22
GO-ODA2	80	8	3.00 ± 0.10	50

La Tabla 5.1 presenta la cantidad obtenida del GO modificado después de la reacción (GO funcionalizado). Se observa que las reacciones llevadas a cabo a 80°C presentan un mayor incremento en masa (mayor rendimiento) para ambas alquilaminas utilizadas (DA, ODA), logrando un aumento del 7% y 50% para la GO-DA2 y GO-ODA2, respectivamente. Por otro lado, se aprecia rendimientos mayores para las reacciones con octadecilamina (GO-ODA1 y GO-ODA2) para ambas temperaturas, esto podría estar relacionado con el tamaño de las cadenas y que también, las cadenas de ODA que se injertan entre las capas del GO han provocado una mayor separación de sus láminas, dejando expuesto mayor cantidad de grupos funcionales para que ocurra la reacción química. Además, el ODA (C₁₈H₃₉N) tiene mayor peso molecular que la DA (C₁₀H₂₃N), esto se traduce en un incremento mayor

de la masa del producto final. Estos resultados muestran una real incorporación de las alquilaminas en el GO para todas las reacciones descritas [109].

5.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 5.1 se muestran los espectros de XRD del grafito, GO, GO-ODA1, GO-ODA2, GO-DA1 y GO-DA2. El grafito presenta un peak de difracción característico ubicado en el ángulo $2\theta = 26.2^\circ$ [110] correspondiente a una distancia interlaminar de 0.34 [nm] [129]. Después del proceso de oxidación, el pico de difracción del grafito desaparece dando lugar a un nuevo peak característico del GO, que se ubica en 11.7° con un espacio entre capas de 0.76 [nm] , consistente con valores reportados en trabajos anteriores [103], [109], [126]. El aumento de la distancia interlaminar se debe a la incorporación de grupos funcionales oxigenados, que exfolió y decoró los planos de grafeno durante la oxidación, lo que sugiere la efectividad del método utilizado [110], [127].

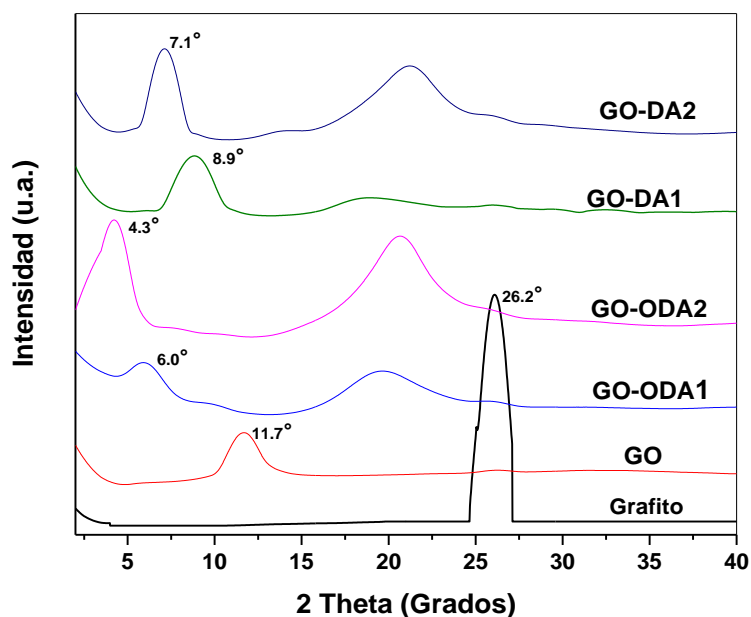


Figura 5. 1 Patrones de difracción de rayos X del Grafito, GO, GO-ODA1, GO-ODA2, GO-DA1 y GO-DA2.

Después de la funcionalización con alquilaminas, el peak de GO desaparece, dando lugar a nuevos picos en 6° y 4.3° para la GO-ODA1 y GO-ODA2, respectivamente; esto indica un aumento en el espacio interlaminar a 1.47 [nm] y 2.05 [nm] , que se puede atribuir a las cadenas de ODA injertadas químicamente en las capas del GO [108]. Se observa que, mientras más alto sea el grado de funcionalización del GO, la distancia interlaminar es mayor, esto puede ser atribuible a que hay mayor cantidad de cadenas de ODA injertadas perpendicularmente en la superficie del GO. Por otro lado, las muestras de GO-DA1 y GO-DA2 presentan picos en 8.9° y 7.1° con distancias interlaminares de 0.99 [nm] y 1.24 [nm] , respectivamente; de igual forma para la muestra con mayor grado funcionalización (GO-DA2) la distancia interlaminar es mayor [127], [129]. En la Tabla 5.2 se presenta un

resumen de los ángulos de difracción y las distancias interlaminares. Por otro lado, también se han observan picos entre 18° y 21° para el GO funcionalizado, con distancias interlaminares bajas, pero bastante amplios, esto podría atribuirse a la formación de aglomerados durante el proceso de fabricación por el ordenamiento paralelo de las cadenas alquílicas en la superficie de GO, que condujeron a un apilamiento desordenado en la estructura del GO funcionalizado (estructura amorfa) [108], [110], [127].

Tabla 5. 2 Distancias interlaminares de las diferentes muestras.

Compuesto	Ángulo 2θ [°]	Distancia interlaminar [nm]
Grafito	26.2	0.34
GO	11.7	0.76
GO-DA1	8.90	0.99
GO-DA2	7.10	1.24
GO-ODA1	6.00	1.47
GO-ODA2	4.30	2.05

5.1.2 Espectroscopia FT-IR

En la Figura 5.2 a) y b) se presentan los espectros FT-IR de las muestras de óxido de grafeno (GO), alquilaminas y GO funcionalizado. Los picos típicos en el GO corresponden a los diferentes enlaces químicos presentes en su estructura. El peak correspondiente al estiramiento del grupo carboxilo ($C=O$) aparece a 1710 cm^{-1} [109], [110], el pico en 1620 cm^{-1} corresponde al doble enlace ($C=C$) presente en el anillo aromático, en 1030 cm^{-1} aparece la señal del enlace del grupo epoxi ($C-O-C$). El pico característico del enlace ($C-OH$) se muestra en 1385 cm^{-1} ; además, el pico ancho que aparece a $3000-3500\text{ cm}^{-1}$, también podría atribuirse a los grupos hidroxilos [109].

Por otro lado, en el espectro FT-IR para el GO modificado se aprecia algunos cambios importantes como la aparición de nuevos picos y la disminución de intensidad de otros. Los peaks que aparecen en 2915 cm^{-1} y 2845 cm^{-1} corresponden al estiramiento de ($-CH_2$) y ($-CH_3$) presentes en las alquilaminas [110], en 1564 cm^{-1} aparece el peak característico de los enlaces ($N-H$), lo que sugiere la formación de enlaces ($C-NH-C-$) debido a la reacción entre el grupo epoxi y el grupo amino, esto se puede respaldar con la reducción de la intensidad de los picos de ($C-O-C$) [129] [109]. Finalmente, se aprecia una disminución de los picos característicos de ($C=O$), esto puede explicarse con la formación de derivados de amidas o por enlaces de puentes hidrógeno y atracciones electrostáticas debido a la presencia de sitios de hidroxilo y ácido carboxílico en la superficie GO, como se sugiere en trabajos previos [129].

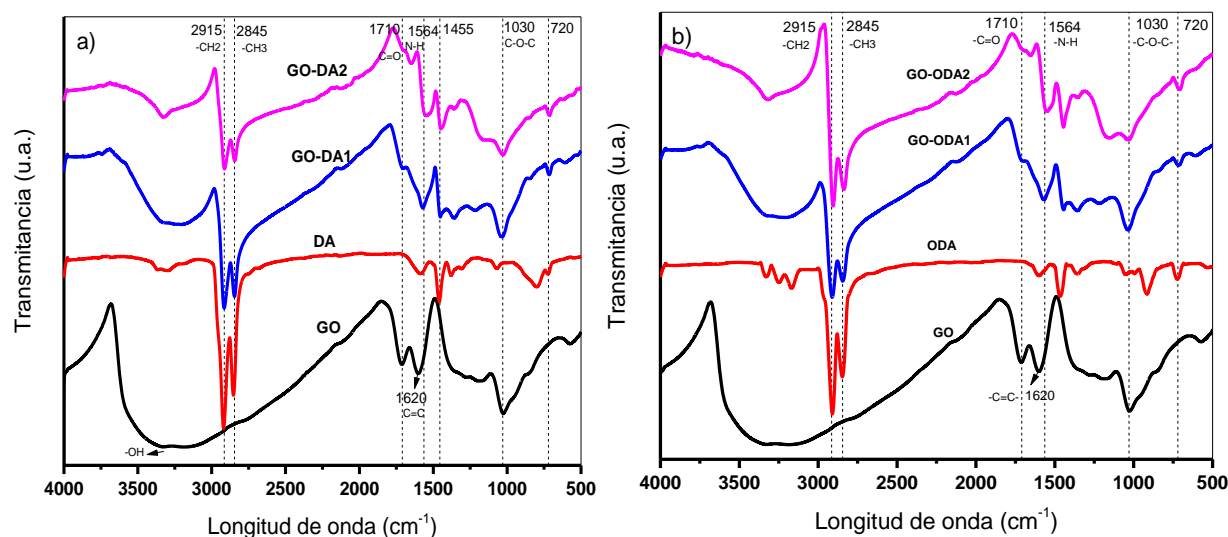


Figura 5. 2 Espectro FT-IR de a) GO, DA, GO-DA1 y GO-DA2. b) GO, ODA, GO-ODA1 y GO-ODA2.

5.1.3 Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental se muestran en la Tabla 5.3. El análisis permitió determinar la cantidad de C, H y N, y el restante se asumió como del oxígeno, despreciando cualquier posible impureza de otros elementos. Como se observa, en la muestra de GO no se detecta la presencia de nitrógeno (0.0%), este valor aumenta a 2.08 y 3.92% para las muestras de GO-DA1 y GO-DA2, respectivamente, confirmando la presencia de decilamina el GO. Además, se observa un incremento en el porcentaje de hidrógeno y carbono, esto es un resultado esperable porque las cadenas alquílicas están formadas principalmente de C e H. Asimismo, las muestras de GO modificado con octadecilamina (ODA) presenta el mismo comportamiento que el anterior, registrando un 2.37 y 2.58% para GO-ODA1 y GO-ODA2, respectivamente. La presencia de ODA en el GO también provoca un incremento en el contenido de carbono e hidrogeno.

Tabla 5. 3 Análisis elemental de GO y GO modificado.

Compuesto	C [%p/p]	H [%p/p]	N [%p/p]	O [%p/p]	Relación	
					C/O	C/N
GO	43.3	0.19	0	56.5	0.76	-
GO-DA1	58.5	0.35	2.08	39.0	1.50	28.1
GO-DA2	78.4	0.52	3.92	17.2	4.56	20.0
GO-ODA1	68.6	0.52	2.37	28.5	2.41	28.9
GO-ODA2	82.3	0.72	2.58	14.4	5.71	31.8

El aumento del contenido de C e H son menores para las reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente (GO-DA1, GO-ODA1), esto claramente está relacionado con la cantidad de cadenas alquílicas injertadas en el GO (ver Tabla 5.1). Además, se aprecia que

las cadenas alquílicas más largas tienen mayor incidencia en estos aumentos; por ejemplo, comparando las muestras de GO-DA2 y GO-ODA2, el contenido de C incrementa de 43.3% (GO) a 78.4 y 82.3%, respectivamente; comportamiento similar se observa en el %p/p de H. La muestra de GO-ODA2 tiene mayor incremento porque contienen mayor cantidad de carbono e hidrogeno en la cadena alquílica, que se traduce en una alta concentración de estos elementos.

5.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 5.3 se presentan las curvas TGA de las diferentes muestras analizadas. El ODA mostró una disminución rápida de masa cercana al 99%, entre 120 y 250°C. El GO muestra una pérdida de masa alrededor del 8% por debajo de los 110°C, atribuido principalmente a la evaporación del agua absorbida en la superficie del GO hidrófilo. Sin embargo, en el rango de temperatura de 130 y 280°C este presenta una pérdida rápida al rededor del 38% de su masa, que se atribuye a la pérdida de grupos oxigenados presentes en la superficie del GO.

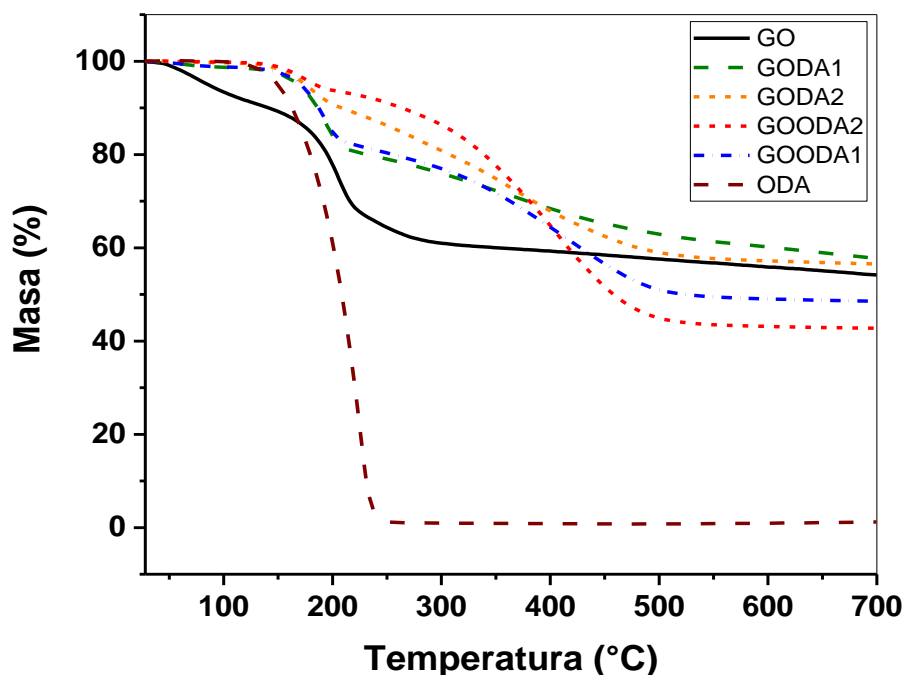


Figura 5. 3 Curvas TGA para el GO y GO modificado registrado a 10 °C min⁻¹ bajo atmosfera de N₂.

Las muestras de GO funcionalizado; a diferencia del GO, no mostraron pérdidas de masa significativas por debajo de los 100°C, comprobando el carácter hidrofóbico del GO modificado [108]. La pérdida de masa entre el rango de temperatura de 180-230°C es del 12 y 7% para el GODA2 y GOODA2, respectivamente, mostrando mayor estabilidad térmica por la presencia de alquilaminas enlazadas químicamente, esto se atribuye a la pérdida de algunos grupos funcionales remanentes de GO y a la eliminación de alquilaminas físicamente absorbidas. Para las muestras de GO-DA1 y GO-ODA1 la

disminución de masa en este rango de temperatura es más rápida, registrando un 20% y 18.3% de pérdida, respectivamente; esta diferencia se debe principalmente a la menor cantidad de alquilaminas injertadas al GO, por ende, quedan mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados, como muestran los resultados del análisis elemental (ver Tabla 5.3). Entre 230 y 500°C se registra una pérdida de masa considerable para las muestras de GO funcionalizado, las cuales se atribuyen principalmente a la descomposición de las alquilaminas unidas químicamente, como se sugieren en trabajos previos [108], [129], [130]. La masa restante después de los 700°C corresponde a residuos de GO.

5.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Para evaluar la dispersión de las nanopartículas de GO y GO modificado en la matriz de PLA se utilizó un microscopio óptico. En la Figura 5.4 se presentan las imágenes para los compósitos preparados; las imágenes de la primera columna (A1, B1, C1, D1 y E1) corresponden a una carga de 0.2% de nanopartículas, la segunda columna (A2, B2, C2, D2 y E2) a 0.7% y la tercera columna (A3, B3, C3, D3 y E3) a 2%. Como se observa, para cargas del 0.2% se tiene una distribución homogénea de nanopartículas de GO modificado en el PLA (Figura 5.4 A1) a D1)), con tamaño de partículas entre 0 y 8 μm en su gran mayoría. Por otro lado, los compósitos preparados con GO y PLA (Figura 5.4 E1) muestran una tendencia a formar aglomerados, encontrándose partículas de hasta 20 μm para cargas de 0.2%. Cuando se aumenta la carga a 0.7%, se observa una mayor tendencia a formar aglomerados, especialmente para los compósitos preparados con GO, encontrándose partículas de hasta 26 μm . Los compósitos preparados con GOODA1 y GODA1 (Figura 5.4 A2) y C2)), muestran mayor cantidad de aglomerados que los compósitos preparados con GOODA2, GODA2 (Figura 5.4 B2) y D2)), con tamaños de partículas de hasta 25 μm . Esto sugiere que las nanopartículas con mayor cantidad de cadenas alquílicas injertadas tienen mejor afinidad con la matriz polimérica, en consecuencia, se tiene una mejor dispersión. Cuando la carga se incrementa al 2%, la formación de aglomerados es más evidente para todas las muestras (tercera columna), registrando tamaños de partículas incluso cercano a los 31 μm para el caso de los compósitos preparados con GODA1; sin embargo, los nanocompuestos preparados con GO presentan mayor cantidad de aglomerados para esta misma carga, registrando partículas de hasta 32 μm .

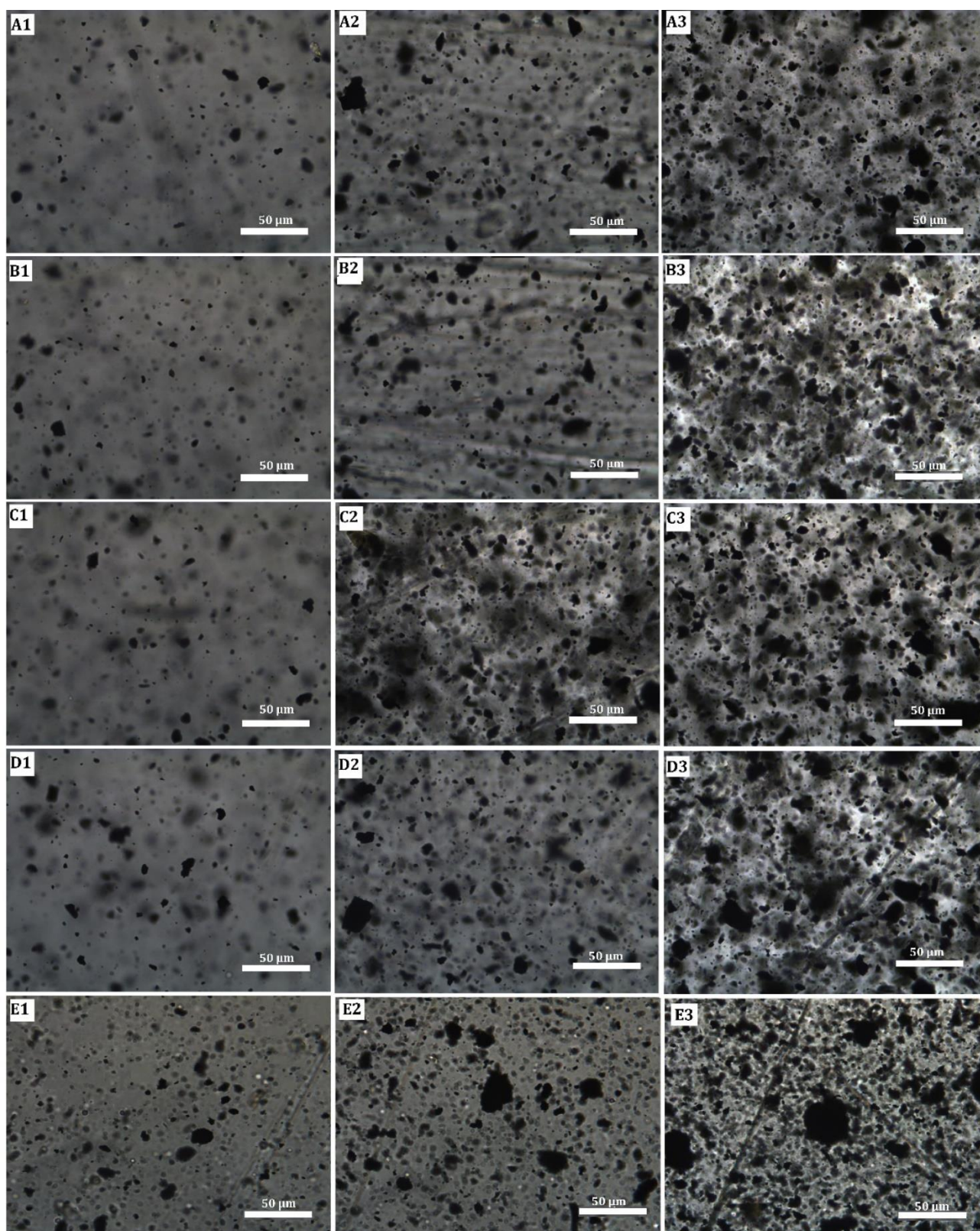


Figura 5. 4 Imágenes de microscopia óptica para nanocompuestos A) PLA-GOODA1, B) PLA-GOODA2 C), PLA-GODA1 D) PLA-GODA2 y E) PLA-GO.

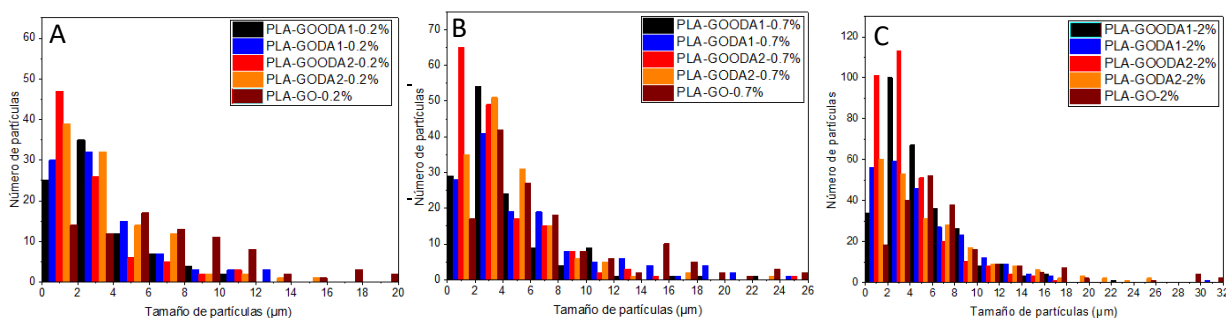


Figura 5.5 Distribución de tamaño de partículas para nanocompuestos preparados con cargas de nanopartículas de A) 0.2%, B) 0.7% y C) 2%.

5.2.1 Propiedades térmicas

En la Figura 5.5 se presenta las curvas de calentamiento DSC para las muestras de PLA y sus compósitos. Se observa tres eventos característicos del PLA a 64.9, 110.1 y 169.7°C, correspondientes a la transición vítrea, cristalización en frío y la fusión, respectivamente. En el rango de 160.9 y 169.7°C se observa los picos de doble fusión en todas las muestras, los cuales podrían ser originados por un mecanismo de fusión- recristalización durante el calentamiento. Estos peaks dobles, indican la presencia de cristales con diferentes grados de perfección originados durante la etapa de cristalización en frío [131], [132].

La temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) de los compósitos, sufre un ligero aumento en comparación del PLA puro (ver Tabla 5.5), este incremento podría atribuirse a que, la presencia del GO modificado restringe la movilidad de las cadenas del PLA, en consecuencia, dificulta el crecimiento de cristales, provocando el incremento de la T_{cc} [46], [132]. Al rededor de los 65°C se observa un pico endotérmico, que corresponde a la llamada entalpia de la mesofase del PLA (ΔH_{meso}) [133]. Esta estructura se forma por el enfriamiento rápido durante el moldeo por compresión, el cual impide el movimiento de las cadenas a última instancia, dando lugar a esta estructura cercana a la transición vítrea del PLA.

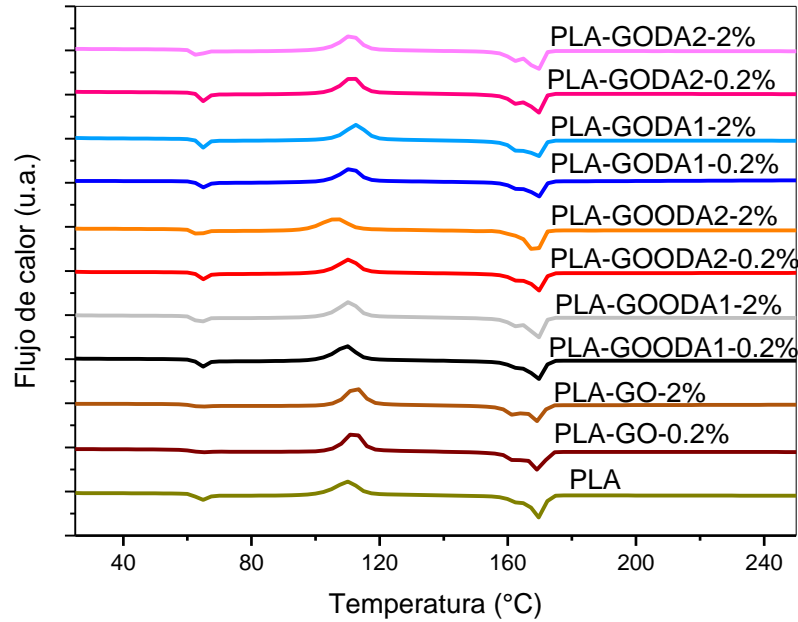


Figura 5. 6 Curvas DSC correspondiente al segundo calentamiento para el PLA y compósitos de PLA/GO modificado y PLA/GO para cargas de 0.2 y 2%.

El grado de cristalinidad del PLA y sus nanocompósitos se evaluaron con la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_o} \quad (1.33)$$

donde ΔH_o es la entalpia del PLA 100% cristalino (93 J g^{-1}) [48], ΔH_m y ΔH_{cc} corresponden a la entalpia de fusión y a la entalpia de cristalización en frio, respectivamente.

El grado de cristalinidad del PLA es alrededor del 7%, al incorporar el GO modificado con diferentes cargas este valor disminuyó (ver Tabla 5.5). Para los compósitos preparados con GODA1 y GODA2 se registra un grado de cristalinidad de 4.2 y 3.9% para 0.2% de nanopartículas, al incrementar la carga a 2% estos valores aumentan levemente a 5.8 y 6.8%, respectivamente. Este incremento podría estar relacionado con el mayor número de sitios de nucleación presentes al aumentar las cargas de estas nanopartículas. Por otro lado, los nanocompuestos de PLA con GOODA1 y GOODA2 presentan una cristalinidad del 5.5 y 5.4% para 0.2% de contenido, al incrementar las cargas al 2% la cristalinidad disminuye a 3.4 y 4.8% respectivamente. Esta disminución podría atribuirse a la formación de aglomerados, lo que provoca una sobresaturación de los sitios de nucleación en el PLA. Además, las cadenas alquílicas de GOODA1 y GOODA2 son más largas, al estar en exceso dificultan el movimiento de las cadenas y evitan un ordenamiento durante la etapa del enfriamiento, en consecuencia, disminuye la cristalinidad [51]. El grado de cristalinidad de los compósitos preparados con PLA y GO es menor a la de los preparados con GO modificado, mostrando una mejor afinidad para entre el PLA y el GO modificado.

Tabla 5. 4 Propiedades térmicas de PLA y sus compósitos con diferentes cargas de GO modificado tomados de las curvas DSC.

Compósitos	Carga [%]	ΔH_{meso} [J g⁻¹]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J g⁻¹]	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	ΔH_m [J g⁻¹]	Xc [%]
PLA-GODA1	0	6.1	110.1	34.7	162.8	169.5	41.2	7.0
	0.2	6.2	111.0	30.4	163.4	169.3	34.3	4.2
	2	6.1	112.6	35.4	163.4	169.1	40.9	5.8
PLA-GODA2	0	6.1	110.1	34.7	162.8	169.5	41.2	7.0
	0.2	7.7	111.5	37.5	162.5	169.2	41.1	3.9
	2	6.5	111.1	35.0	162.2	169.1	41.5	6.8
PLA-GOODA1	0	6.1	110.1	34.7	162.8	169.5	41.2	7.0
	0.2	7.1	110.8	35.3	162.5	169.4	40.4	5.5
	2	7.2	110.6	37.0	162.2	169.2	40.2	3.4
PLA-GOODA2	0	6.1	110.1	34.7	162.8	169.5	41.2	7.0
	0.2	6.8	110.6	32.8	163.1	169.7	37.8	5.4
	2	6.5	106.4	33.6	160.9	168.4	38.1	4.8
PLA-GO	0	6.1	110.1	34.7	162.8	169.5	41.2	7.0
	0.2	2.0	112.2	38.3	162.3	169.3	39.5	1.3
	2	2.2	112.2	39.3	162.5	169.1	42.1	3.0

La disminución de la cristalinidad en los nanocompósitos de PLA podría atribuirse; además de los fenómenos ya mencionados, al tiempo corto de enfriamiento después del procesamiento, este podría no ser suficiente para que haya un ordenamiento efectivo de las cadenas. Además, los agregados y las interacciones entre los grupos funcionales del GO con los grupos terminales carboxilo e hidroxilo de PLA podrían restringir aún más el movimiento de cadena, en consecuencia, reducir la cristalinidad [133].

5.2.2 Propiedades mecánicas

En Figura 5.6 se muestran las curvas obtenidas de los ensayos tensión-deformación para el PLA y sus compósitos con cargas de 0.2 y 2% de las nanopartículas usadas. El PLA posee una deformación a la rotura del $3.5 \pm 0.3\%$, este valor disminuye levemente para sus compósitos; excepto para el preparado con 0.2% de GODA1 que sufre un ligero incremento a $3.7 \pm 0.3\%$. La reducción en la deformación podría atribuirse a la formación de fallas a lo largo de matriz polimérica, lo que provoca una disminución de flexibilidad de la región amorfa del PLA. Además, se observa que la ruptura ocurre antes de alcanzar el límite elástico, que confirma la fragilidad de estos materiales.

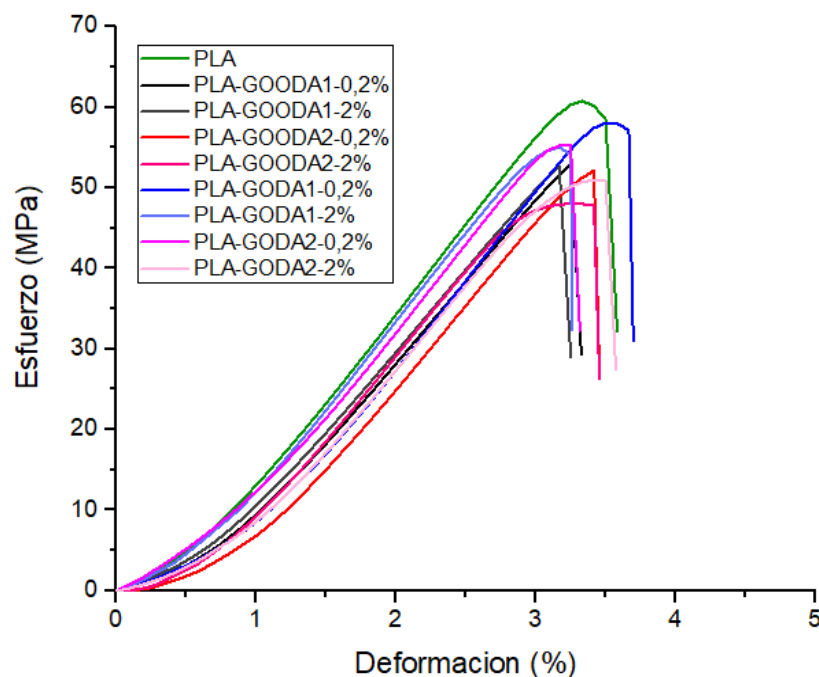


Figura 5. 7 Curvas esfuerzo deformación del PLA y sus nanocompuestos.

En la Figura 5.7 y la Tabla 5.6 se presentan los módulos de Young del PLA y sus compósitos; el PLA tiene un módulo de 2278 MPa, que disminuye para sus nanocompuestos. Los compósitos preparados con GOODA1 y GOODA2 registran una reducción del módulo del 12.9 y 8.1% para cargas del 0.2%, respectivamente. Para cargas mayores de nanorrellenos se registra una leve recuperación, registrando un 11.6% y 5.4% de disminución para cargas del 2%.

Por otro lado, las propiedades mecánicas de los compósitos de PLA con GO-DA son levemente mayores a las presentadas anteriormente. La pérdida del módulo es progresiva con el incremento de carga de GODA2, registrando una disminución del 6.1% para un 2% GODA2. Para los compósitos de PLA y GODA1, el módulo disminuye hasta una carga de 0.7%, para carga del 2% sufre un leve incremento, registrando una disminución del 2.9%.

La disminución del módulo de Young podría ser causado por la formación de aglomerados; si bien, la funcionalización del GO con alquilaminas podría mejorar la afinidad con el PLA, en las imágenes de microscopia óptica (Figura 5.4) aún se observa una tendencia a formar aglomerados; esto puede generar defectos en el PLA y disminuir las interacciones interfaciales entre las nanopartículas y la matriz [134]. Por otro lado, la presencia de cadenas alquílicas libres puede generar un efecto plastificante, que provocaría la disminución del Módulo. Finalmente, la disminución cristalinidad de los compósitos de PLA puede ser otra de las causantes de esta disminución.

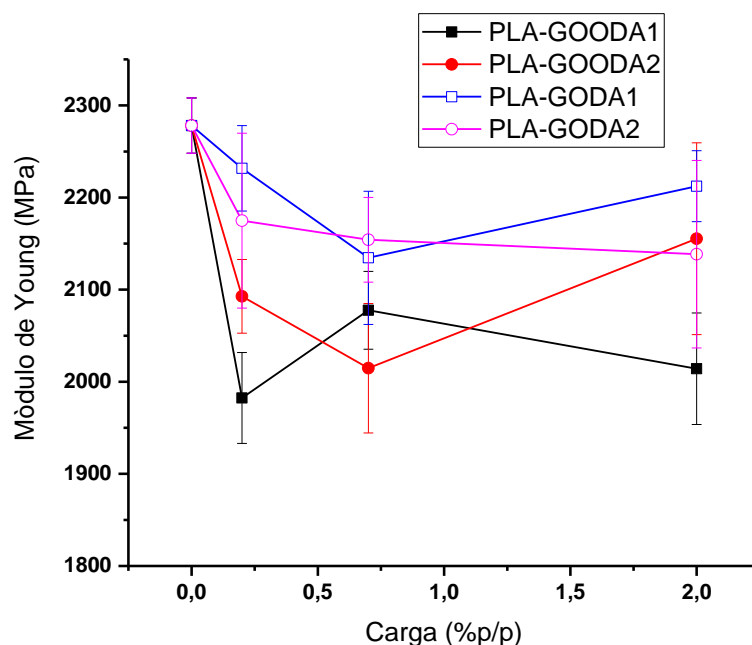


Figura 5. 8 Efecto de la carga de nanopartículas sobre el módulo elástico de nanocompuestos de PLA.

Tabla 5. 5 Propiedades mecánicas de PLA y sus compósitos con diferentes cargas de GO modificado, Módulo de Young y Límite Elástico obtenidos de los ensayos de tensión-deformación.

<i>Muestra</i>	<i>Carga [%p/p]</i>	<i>Módulo de Young [MPa]</i>	<i>Límite Elástico [MPa]</i>
PLA	0	2278 ± 30	61.4 ± 2.5
PLA-GOODA1	0.2	1982 ± 49	52.3 ± 2.7
	0.7	2078 ± 42	55.0 ± 1.9
	2	2014 ± 60	50.8 ± 1.2
PLA-GOODA2	0.2	2093 ± 40	55.5 ± 2.8
	0.7	2015 ± 70	54.4 ± 2.7
	2	2155 ± 104	51.7 ± 2.3
PLA-GODA1	0.2	2232 ± 46	57.0 ± 2.0
	0.7	2135 ± 72	51.4 ± 2.7
	2	2212 ± 38	57.1 ± 0.9
PLA-GODA2	0.2	2175 ± 95	54.3 ± 2.9
	0.7	2154 ± 46	54.0 ± 3.4
	2	2139 ± 102	50.0 ± 3.0

En la Figura 5.8 y la Tabla 5.6 se muestra el límite elástico del PLA y sus nanocompuestos. El PLA presenta un límite elástico de 61.4 MPa, que disminuye para sus composites. Para los nanocompuestos preparados con GODA2 y GOODA2, se registra un 18.5 y 15.8 % de reducción, para cargas del 2%, siendo los composites preparados con GODA2 los que registran mayor disminución. Por otro lado, el límite elástico de los composites de PLA con GODA1 experimentan reducciones progresivas hasta un 0.7%p/p, registrando un 16.3% de pérdida; cuando la carga se incrementa al 2%, el límite elástico disminuyó únicamente un 7%. El límite elástico de los composites de PLA con GOODA1 se reduce progresivamente hasta un 17.3% para un 2% de contenido de GOODA1, excepto para cargas del 0.7% que sufre una ligera recuperación, que podría estar relacionado con los errores asociados a las pruebas de medición. La disminución del límite elástico en los compósitos de PLA podría atribuirse a la formación de aglomerados, que generan defectos en ciertas regiones de la matriz polimérica, siendo las causantes de una ruptura temprana de las muestras durante los ensayos. Además, una posible degradación térmica del PLA podría disminuir el peso molecular del polímero, dando lugar a un material más frágil, en consecuencia, el límite elástico disminuye.

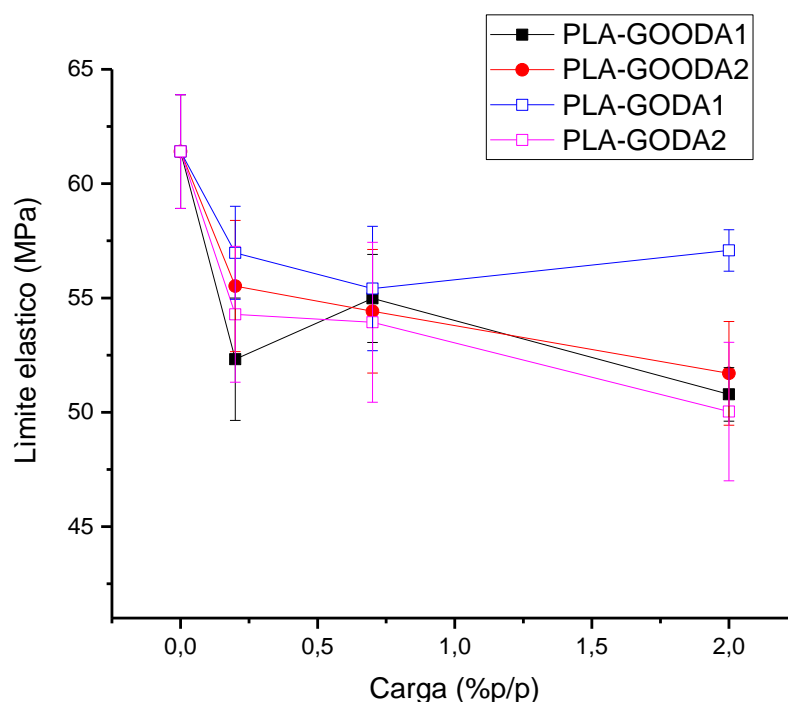


Figura 5. 9 Efecto de la carga de nanopartículas sobre el Límite elástico de nanocompuestos de PLA.

Cabe mencionar que los modelos matemáticos para predecir el módulo elástico (descritos en el capítulo I), no pueden ser aplicados para describir los resultados de este trabajo porque todos los modelos predicen un incremento de esta propiedad con el aumento de carga de nanopartículas.

5.2.3 Propiedades de barrera

En esta sección se presentan las propiedades de barrera al oxígeno (P_{O_2}) y al vapor de agua (WVP, por sus siglas en inglés) del PLA y sus compósitos. Además, con la finalidad de ayudar en la comprensión e interpretación de los resultados se utilizaron modelos teóricos para predecir la permeabilidad. Dentro de los modelos descritos en la introducción, el modelo de Nielsen y el modelo de Clussner son los que se utilizan en el presente trabajo, debido a su aplicabilidad a sistemas con cargas bajas de nanopartículas laminares bidimensionales. Para las predicciones de la permeabilidad con los modelos teóricos, la relación de aspecto (α) fue la variable ajustada hasta que el error entre los resultados experimentales y los calculados sea el mínimo.

Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

En la Figura 5.9 a) y la Tabla 5.7 se muestran los resultados de permeabilidad al vapor de agua para el PLA y sus compósitos. En la Figura 5.9 b) y c) se presentan los resultados experimentales y los calculados mediante los modelos seleccionados.

Se encontró que la permeabilidad del PLA al vapor de agua es 10.8×10^3 [barrer] como se muestra en la Tabla 5.7. Para los compósitos de PLA con GOODA1, la permeabilidad disminuye con el aumento de carga de nanopartículas, registrando una reducción del 21.1 y 27.6% con 0.2 y 2% de GOODA1, respectivamente. De los modelos seleccionados, se calcula $\alpha = 50$ y 39 para el modelo de Nielsen y Clussler, respectivamente ($\alpha_{promedio} = 44.5 \pm 7.8$). Ninguno de los modelos representa adecuadamente los resultados experimentales, sin embargo, el modelo de Nielsen es el que más se aproxima. Los compósitos preparados con PLA y GOODA2 son los que mejores resultados muestran, registrando una disminución del 50.2 y 48.3% con cargas de 0.2 y 2%, respectivamente. El leve incremento de la permeabilidad para cargas mayores a 0.2% podría atribuirse a la formación de aglomerados, que generan defectos dentro de la matriz (volúmenes libres) [133].

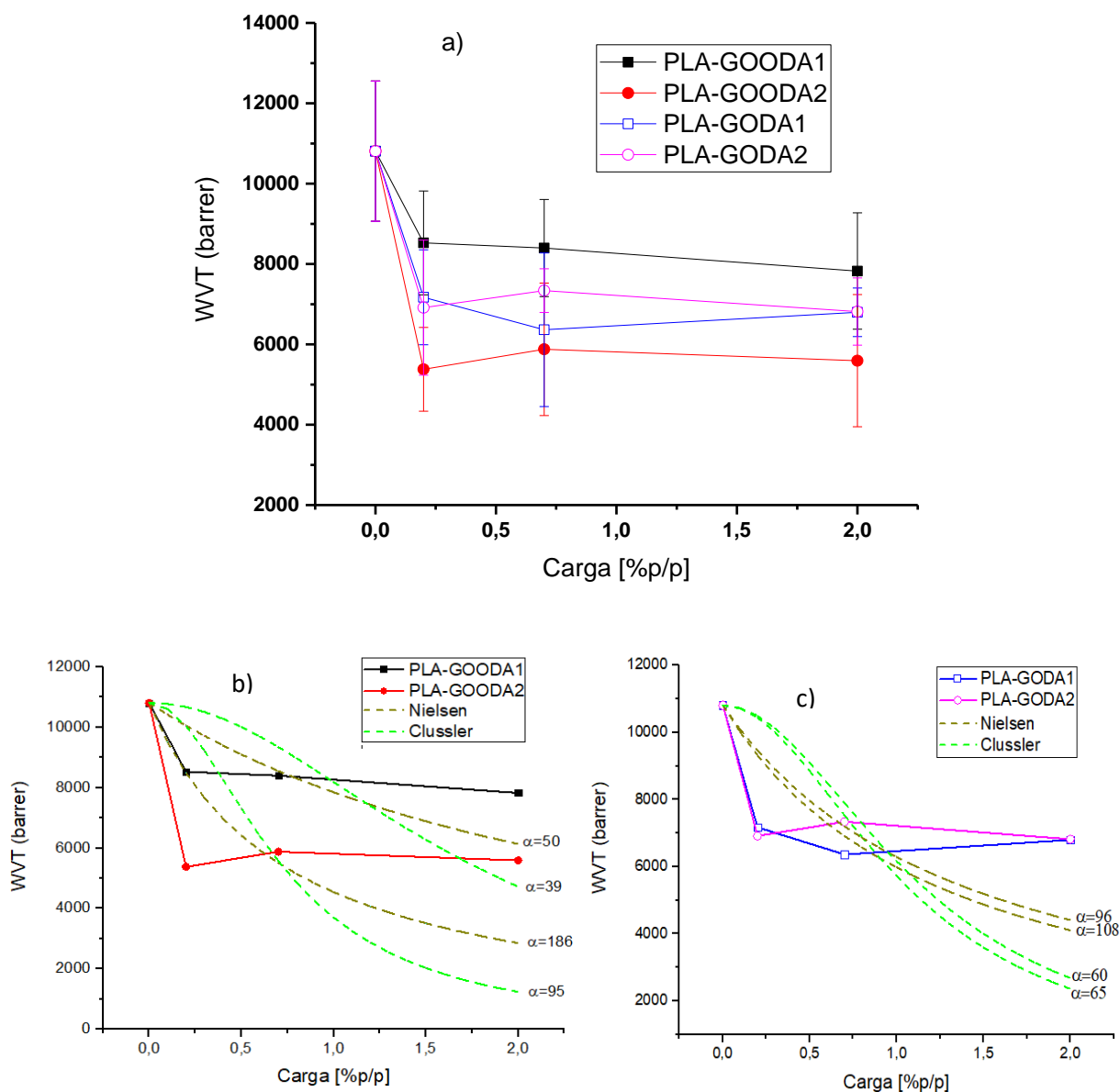


Figura 5.10 Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVT) en nanocompuestos de PLA.

Los composites de PLA con GODA1 y GODA2 muestran reducciones comparativas en las propiedades de barrera al vapor de agua. Para cargas del 0.2% de GODA1 y GODA2, la permeabilidad disminuye un 33.6 y 36.0%, respectivamente. Cuando el contenido de nanopartículas se incrementa, ya no se aprecian disminuciones significativas en la misma, logrando alrededor de un 37% de reducción para 2% de carga para ambas nanopartículas. La relación de aspecto calculados mediante el modelo de Nielsen para las nanopartículas de GODA1 y GODA2 son 108 y 96; mientras que, los calculados con el modelo de Clussner son 65 y 60, respectivamente.

Tabla 5. 6 Permeabilidad al vapor de agua del PLA y sus compósitos

Muestra	Carga [%p/p]	Permeabilidad (H₂O) [barrer] x 10⁻³	Reducción [%]
PLA	0	10.8 ± 1.7	-
PLA-GOODA1	0.2	8.52 ± 1.2	21.1
	0.7	8.40 ± 1.2	22.3
	2	7.82 ± 1.4	27.6
PLA-GOODA2	0.2	5.38 ± 1.0	50.2
	0.7	5.88 ± 1.6	45.6
	2	5.60 ± 1.5	48.3
PLA-GODA1	0.2	7.17 ± 1.2	33.6
	0.7	6.36 ± 1.9	41.1
	2	6.80 ± 0.6	37.1
PLA-GODA2	0.2	6.91 ± 1.7	36.0
	0.7	7.34 ± 0.5	32.1
	2	6.82 ± 0.8	36.9

La mejora en propiedades de barrera al vapor de agua de los compósitos de PLA con GO funcionalizado podría atribuirse la generación de un camino tortuoso, y el carácter hidrofóbico de los nanorrellenos. La morfología laminar, alta relación de aspecto y elevada superficie específica del GO modificado facilitan mejorar las propiedades de barrera a gases de los polímeros, creando un camino tortuoso a la difusión de moléculas [122], [135], [136]. Por otro lado, la hidrofobicidad de las superficies desempeña un rol fundamental en la permeación del vapor de agua. Estas moléculas, tienden a interactuar activamente con los grupos esteres de las cadenas del PLA, provocando una disolución parcial y la difusión en la matriz polimérica. El aumento de hidrofobicidad de los compósitos por la presencia del GO modificado dificulta la disolución de las moléculas de agua en la superficie de los compósitos (requisito indispensable para que el agua difunda a través de las películas), provocando una disminución en la permeabilidad, como se sugiere en trabajos previos [137], [138]. Los nanocompósitos de PLA y GOODA2 son los que mayor barrera al vapor de agua presentan, que podría estar relacionado con la mayor cantidad de cadenas alquílicas (ODA) injertadas en el GO (ver Tabla 5.1), en consecuencia, mejora la dispersión de estas nanopartículas en el PLA (ver Figura 5.4) y aumenta la hidrofobicidad de los nanocompuestos; el carácter hidrofóbico del GO funcionalizado aumenta con el tamaño de las cadenas alquílicas [139], [140].

Mejoras en las propiedades de barrera al agua en compósitos basándose en GO alquilado han sido reportados, Xu y colaboradores funcionalizaron el GO con octadecilamina y prepararon compuestos con celulosa (RC/GOODA), los resultados mostraron una baja dispersión de los nanorrellenos en la matriz de RC, provocando defectos dentro de la

misma que podrían favorecer la permeación al agua; sin embargo, el carácter hidrofóbico de las nanopartículas se interpuso sobre este problema, alcanzando una reducción del 20% para cargas de 2% de GOODA [141]. Por otro lado, Mohammed y col. [142] formularon nanocompuestos de poliuretano (PU) y GOODA, logrando un 75% de disminución en la permeabilidad para cargas de 0.75% de GOODA, esta mejora lo atribuyeron al carácter hidrofóbico y al camino tortuoso que genera la presencia del GO modificado.

Permeabilidad al oxígeno (P_{O_2})

En la Figura 5.10 a) y la Tabla 5.8 se muestran los resultados de la permeabilidad al oxígeno (P_{O_2}) del PLA y sus nanocompuestos; además, en la Figura 5.10 b) y c) se presenta los resultados experimentales y los calculados mediante los modelos seleccionados (Nielsen y Clussner).

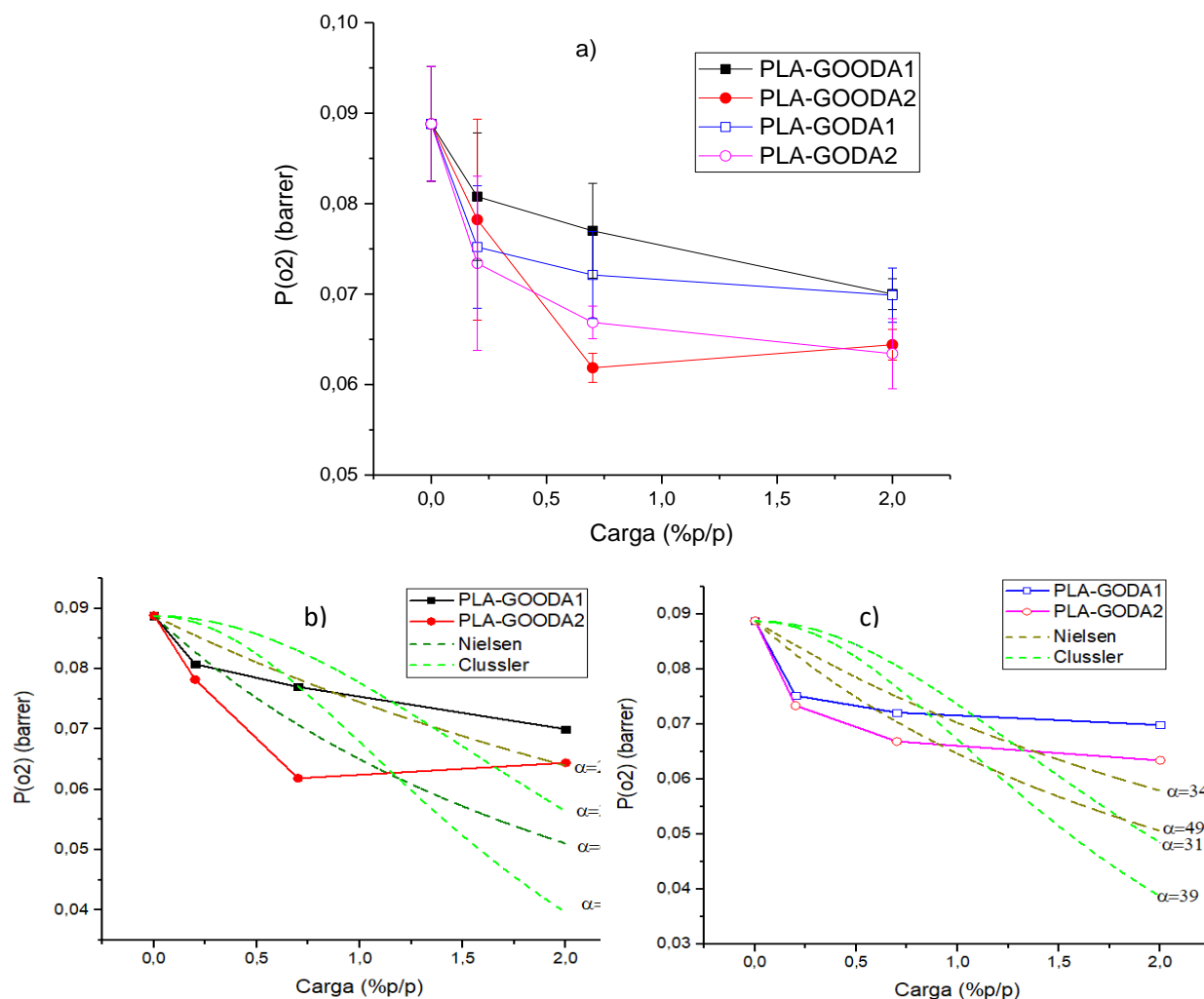


Figura 5. 11 Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno (P_{O_2}) en compósitos de PLA.

Se encontró que la permeabilidad del PLA al oxígeno es 8.88×10^{-2} [barrer], la cual disminuye progresivamente para los diferentes tipos de nanocompuestos estudiados. Para los compósitos de PLA con GOODA1, la barrera al oxígeno mejora en un 21.3% con 2% de carga (ver Tabla 5.8). La relación de aspecto que mejor se ajusta a los datos experimentales en estos compositos es 25 y 26 para el modelo de Nielsen y Clussner, respectivamente. Por otro lado, los compositos de PLA con GOODA2 son los que mejores resultados muestran, registrando una disminución del 30.4% para cargas del 0.7% de GOODA2; para cargas mayores ya no se aprecia disminuciones significativas. Los valores de relación de aspecto para la GOODA2 obtenidos de los modelos de Nielsen y Clussner son 48 y 38, respectivamente.

Tabla 5. 7 Permeabilidad al oxígeno del PLA y sus compositos

Muestra	Carga [%p/p]	Permeabilidad (O₂) [barrer] x10²	Reducción [%]
PLA	0	8.88 ± 0.43	-
PLA-GOODA1	0.2	8.16 ± 0.50	8.2
	0.7	7.65 ± 0.42	13.9
	2	6.99 ± 0.17	21.3
PLA-GOODA2	0.2	7.80 ± 0.71	12.1
	0.7	6.19 ± 0.16	30.4
	2	6.44 ± 0.17	27.5
PLA-GODA1	0.2	7.52 ± 0.41	15.3
	0.7	7.21 ± 0.48	18.8
	2	6.99 ± 0.30	21.3
PLA-GODA2	0.2	7.34 ± 0.60	17.4
	0.7	6.69 ± 0.18	24.7
	2	6.34 ± 0.39	28.6

Para los nanocompósitos de PLA con GODA1, la permeabilidad muestra reducciones de 15.3 y 21.3% para cargas de 0.2 y 2% de GODA1, respectivamente. La relación de aspecto obtenida mediante los modelos de Nielsen y Clussner son 34 y 31. Para los compósitos de PLA con GODA2, la permeabilidad disminuye un 17.4% con cargas del 0.2%; este resultado es comparable con los nanocompósitos preparados con GODA1, cuando la carga se incrementa a un 2% se registra una reducción del 28.6%.

La disminución de la permeabilidad al oxígeno en los compositos, podría atribuirse a la generación de un camino tortuoso a estas moléculas por la presencia de nanorrellenos; la geometría laminar del GO modificado favorece el aumento de este camino tortuoso [122], [126]. Es importante notar que, a pesar de algunos factores como la baja dispersión de las nanopartículas en la matriz de PLA, la posible degradación térmica por el mezclado en

fundido y a la leve disminución de la cristalinidad de los composites que afectaron a las propiedades mecánicas, otros factores como la generación de un camino tortuoso, la estructura laminar impermeable y el carácter hidrofóbico del GO modificado prevalecen en las propiedades de barrera. Li y col. [133] prepararon composites de PLA con GO y GO modificado con silanos (GO-MS) mediante la técnica de mezclado en fundido. Los resultados mostraron disminuciones de la permeabilidad al oxígeno del 20 y 33% para cargas de 0.75% de GO y GO-MS, respectivamente. La mejora en la barrera al oxígeno fue atribuida al aumento de la cristalinidad de los composites, la buena dispersión del GO-MS en la matriz y a la barrera física que el GO laminado impone a los gases. La técnica de mezclado en solución también ha sido utilizada para preparar nanocompuestos, Huang y col. [143] prepararon composites de PLA con GO mezclados en solución, la permeabilidad al O₂ y CO₂ disminuyó un 45 y 68% para cargas de 1.37%v/v de GO. La mejora en la permeabilidad se atribuyó a la excelente propiedad impermeable del GO, así como a la fuerte adhesión interfacial entre el GO y el PLA, en lugar de los cambios en la cristalinidad.

5.2.4 Estabilidad térmica del PLA y sus composites

Para evaluar la estabilidad térmica del PLA y sus composites se utilizó un análisis termogravimétrico (TGA) bajo atmosfera de nitrógeno. En la Figura 5.11 se muestra las curvas del análisis TGA que proporciona información de la pérdida de masa (debido a la degradación térmica) en función de la temperatura.

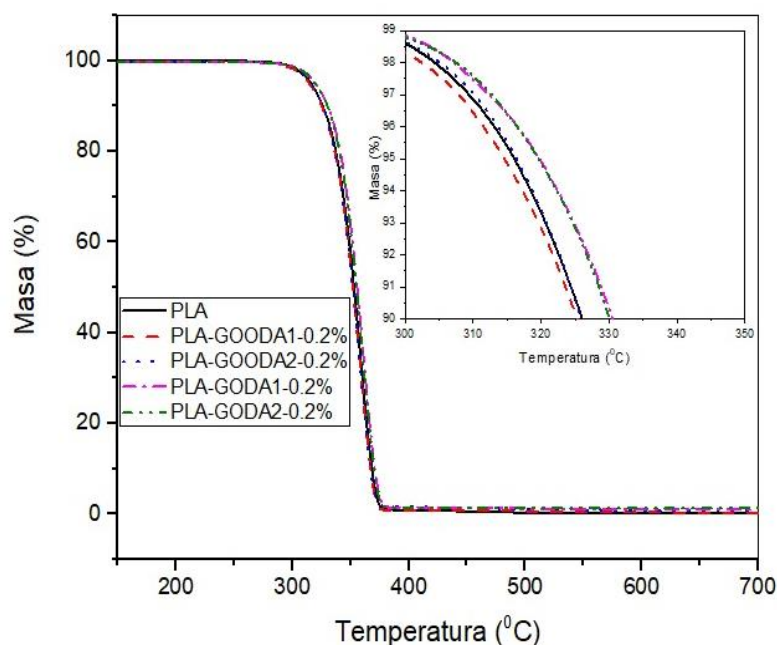


Figura 5. 12 Curvas TGA del PLA y composites con cargas de 0.2% de GO modificado.

Los valores de la temperatura inicial de degradación ($T_{5\%}$), la temperatura máxima (T_{peak}) y la temperatura final de degradación (T_{Final}) se presentan en la Tabla 5.9.

Tabla 5. 8 Efecto del tipo de nanopartículas en la temperatura de degradación on-set (5%), peak y off-set (final) de degradación.

Compósito	$T_{5\%}$ [°C]	T_{peak} [°C]	T_{Final} [°C]	Residuo [%]
PLA	334.6	358.9	370.7	0.72
PLA-GOODA1	333.6	358.1	369.7	1.17
PLA-GOODA2	333.7	359	369.3	1.15
PLA-GODA1	337.9	361.3	372.7	1.67
PLA-GODA2	337.1	360.7	372.2	1.65

Los resultados obtenidos no muestran diferencias significativas en las temperaturas de degradación del PLA puro y sus nanocompuestos (ver Tabla 5.9). El PLA presenta una $T_{5\%}$ de 334.6°C, para los compositos de PLA y GOODA este valor disminuye alrededor de 1°C; mientras que los preparados con PLA y GODA registran un leve incremento de 3.3°C. Similares comportamientos se registran en la T_{peak} y T_{Final} ; se observa una disminución cercana 1°C para los compositos de PLA con GOODA y un incremento para los preparados con GODA de alrededor de 2°C. El producto residual del PLA representa un 0.72% de su masa, para sus compositos este valor aumenta hasta 1.67%, lo que es esperable por la presencia de los residuos del GO modificado.

Tanto aumentos como disminuciones de la temperatura de degradación han reportado en diferentes trabajos. Abidin y colaboradores [108], estudiaron la estabilidad térmica de compositos de succinato de polibutileno (PBS) con óxido de grafeno modificado con octadecilamina (GOODA). Encontraron que la incorporación de GOODA en la matriz de PSB mejora la estabilidad térmica, aumentando la $T_{5\%}$ de 344.3 a 351.5°C con cargas de 0.2% de nanopartículas, sin embargo, la $T_{5\%}$ y T_{peak} no mostraron cambios notables con el incremento de GOODA. La mejora en la estabilidad térmica se atribuyó al rol de la GOODA como barrera térmica, que reduce la volatilización de los productos descompuestos de la matriz polimérica. Además, una buena interacción intermolecular entre nanopartícula-polímero, buena dispersión, buena adhesión interfacial podrían mejorar la estabilidad térmica de compositos como se sugiere en diferentes trabajos [45], [130], [142]. Por otro lado, Quian y colaboradores informaron reducciones en la estabilidad térmica del PLA cuando se añaden nanorrellenos de celulosa modificada (NCW), esta disminución fue atribuida a la mala compatibilidad entre PLA y los NCW, que impidió la transferencia de calor en los nanocompuestos [51]. Similares resultados reportaron Tseng y colaboradores cuando trabajaron con poliimida (PI) y GO, la $T_{5\%}$ disminuyó progresivamente con el incremento de contenido de GO. El PI puro registró un $T_{5\%}$ de 427°C, que disminuyó a 408°C para 1%p/p de GO. Esta disminución lo atribuyeron a la degradación temprana de los grupos funcionales del GO (como carboxilos, hidroxilos), esto podría acelerar la degradación del PI y, por tanto, disminuir la estabilidad térmica de la matriz [122].

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de GO modificado con 2 tipos de alquilaminas (decilamina (DA) y octadecilamina (ODA)). Se encontró un efecto significativo de la temperatura en la funcionalización, las reacciones llevadas a cabo a 80°C mostraron mayores rendimientos másicos que a temperatura ambiente, registrando un 5 y 50% de aumento para la GODA2 y GOODA2, respectivamente.

El análisis elemental mostró un contenido del 0% de nitrógeno en el GO, para el GO modificado este valor aumentó hasta un 3.92%, evidenciando la presencia de cadenas alquílicas debido a las reacciones químicas entre los grupos funcionales del GO y las alquilaminas. Estos resultados fueron respaldados mediante la Difracción de Rayos X y la Espectroscopia FT-IR.

Se obtuvieron nanocompuestos de PLA con las nanopartículas sintetizadas mediante la técnica de mezclado en fundido. Mediante Microscopia Óptica se observó que las nanopartículas de GO modificado tienen mayor afinidad que el GO con la matriz de PLA, debido a las cadenas alquílicas injertada en la funcionalización. Además, se evidenció que las nanopartículas sintetizadas a 80°C (GODA2 y GOODA2) muestran mayor afinidad que las sintetizadas a temperatura ambiente (GODA1 y GOODA1), mostrando buena dispersión para cargas de 0.2% y una tendencia creciente a formar aglomerados para cargas mayores.

Se encontró que las propiedades mecánicas de los compósitos de PLA disminuyeron levemente con el aumento de carga de nanopartículas. Los nanocompuestos preparados con GOODA2 presentaron un 11.6% de disminución del módulo de Young para un 0.7% de carga, y los preparados con GODA2 presentan un 6.13% para un 2% de carga. Esto se atribuyó a la formación de aglomerados, la disminución de la cristalinidad de los nanocompuestos, la formación de grietas en la interfaz partícula-polímero y al efecto plastificante que pueden generar las cadenas alquílicas presentes en el GO modificado.

Se encontró que la permeabilidad al oxígeno (P_{O_2}) disminuyó progresivamente con el aumento de cargas de nanopartículas, siendo los compósitos de PLA con GOODA2 los que mejor barrera al oxígeno registraron; 30.4% de disminución para un 0.7% de GOODA2. Lo mismo aconteció con respecto a la barrera al vapor de agua, registrando un 50.2% de reducción para un 0.2% de carga. Por otro lado, para los compósitos preparados con GODA2, la permeabilidad al oxígeno disminuyó un 24.7% para un 0.7% de carga, mientras que, para el vapor de agua se redujo un 36.0% para 0.2% de carga. La mejora en las propiedades de barrera se atribuyó principalmente a las características morfológicas y estructurales del GO modificado, que interpone un camino tortuoso a las moléculas de oxígeno y vapor de agua; además del carácter hidrofóbico de las nanopartículas en el caso de la barrera al vapor de agua. Así mismo, la buena compatibilidad entre el PLA y GO modificado favoreció la dispersión de este a bajas cargas de nanopartículas, en consecuencia, las propiedades de barrera mejoraron. La estabilidad térmica del PLA no registró cambios significativos con la incorporación de las nanopartículas.

CAPÍTULO VII. GLOSARIO Y NOMENCLATURA

7.1 Glosario de términos

Término	Significado
DA	Decilamina (C ₁₀ H ₂₃ N)
DMF	Dimetilformamida
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
GO-DA ₁	Óxido de grafeno funcionalizado con decilamina a temperatura ambiente
GO-DA ₂	Óxido de grafeno funcionalizado con decilamina a 80 °C
GO-ODA ₁	Óxido de grafeno funcionalizado con octadecilamina a temperatura ambiente
GO-ODA ₂	Óxido de grafeno funcionalizado con octadecilamina a 80°C
LA	Ácido láctico
ODA	Octadecilamina (C ₁₈ H ₃₉ N)
PA	Poliamida
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PET	Polietilentereftalato
PGA	Ácido Poliliglicólico
PHA	Polihidroxicanato
PLA	Ácido Poliláctico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Acetato de Polivinilo
PVC	Cloruro de Polivinilo
TGA	Análisis termogravimétrico
Xc	Grado de Cristalinidad
XRD	Difracción de rayos X

7.2 Nomenclatura

Notación	Significado	Unidades
W_d	Fracción másica	[p/p]
ρ	densidad	$\left[\frac{kg}{l}\right]$
λ	Longitud de onda	[Å]
β	Factor de inmovilización	[]
P_r	Relación de permeabilidad	[]
ϕ_m	Fracción volumétrica máxima de partículas de relleno	[]
E	Módulo elástico	[MPa]
$A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$	Parámetros del tensor de Eshelby	[]
T_{peak}	Temperatura máxima de degradación	[C]
ϕ_c	Fracción volumétrica de la fase cristalina	[]
ϕ_d	Fracción volumétrica de nanopartículas	[]
α	Relación de aspecto	[]
S	Coefficiente de solubilidad	$\left[\frac{mol}{m^3 Pa}\right]$
T_g	Temperatura de transición vítrea	[°C]
T_m	Temperatura de fusión	[°C]
T_c	Temperatura de cristalización	[°C]
K	Coefficiente de permeabilidad	$\left[\frac{mol}{m Pa s}\right]$
A	Área	[m ²]
E_d	Energía de difusión	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
J_d	Flujo de gas permeante por unidad de área transversal (flux)	$\left[\frac{mol}{m^2 s}\right]$
D	Coefficiente de difusión	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
WVP	Permeabilidad al vapor de agua	$\left[\frac{mol}{m Pa s}\right]$; [barrer]
P_{O_2}	Permeabilidad al oxígeno	$\left[\frac{mol}{m Pa s}\right]$; [barrer]
$T_{on-set}, T_{5\%}$	Temperatura de inicio de degradación térmica	[MPa]
$T_{50\%}$	Temperatura del 50% de degradación térmica	[°C]
σ	Resistencia a la Tensión	[°C]
HR	Humedad relativa	[%]
P_{sat}	Presión de saturación	[atm]
τ	Tortuosidad	[]

Bibliografía

- [1] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts,” *Plast. – Facts 2018*, p. 38, 2018.
- [2] N. Lindstrand and K. Thunell, “From Plastic to Paper Mapping the Real Cost of Plastics,” p. 69, 2017.
- [3] J. H. Han, *Innovations in Food Packaging*. 2005.
- [4] J. W. Rhim, H. M. Park, and C. S. Ha, “Bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1629–1652, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008.
- [5] A. M. Youssef and S. M. El-Sayed, “Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 193, no. February, pp. 19–27, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.03.088.
- [6] S. H. Othman, “Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler,” *Agric. Agric. Sci. Procedia*, vol. 2, pp. 296–303, 2014, doi: 10.1016/j.aaspro.2014.11.042.
- [7] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, “Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, 2010, doi: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x.
- [8] G. K. Deshwal, N. R. Panjagari, and T. Alam, “An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns,” *J. Food Sci. Technol.*, vol. 56, no. 10, pp. 4391–4403, 2019, doi: 10.1007/s13197-019-03950-z.
- [9] A. Ojha, A. Sharma, M. Sihag, and S. Ojha, “Food packaging – materials and sustainability-A review,” *Agric. Rev.*, vol. 36, no. 3, p. 241, 2015, doi: 10.5958/0976-0741.2015.00028.8.
- [10] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. D. Rosa, “Biodegradable polymers for food packaging: a review,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 19, no. 12, pp. 634–643, 2008, doi: 10.1016/j.tifs.2008.07.003.
- [11] P. Coles, “Introduction,” *Sibling Relationships*, pp. 1–13, 2018, doi: 10.4324/9780429480201-1.
- [12] R. N. Tharanathan, “Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 71–78, 2003, doi: 10.1016/S0924-2244(02)00280-7.
- [13] G. Muratore, M. A. Del Nobile, G. G. Buonocore, C. M. Lanza, and C. N. Asmundo, “The influence of using biodegradable packaging films on the quality decay kinetic of plum tomato (Pomodoro Datterino®),” *J. Food Eng.*, vol. 67, no. 4, pp. 393–399, 2005, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.006.

- [14] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, "Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 333–366, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.03.010.
- [15] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 367–392, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
- [16] D. Turan, G. Gunes, and A. Kilic, *Perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications*. 2017.
- [17] C. Vasile *et al.*, "New PLA/ZnO:Cu/Ag bionanocomposites for food packaging," *Express Polym. Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 531–544, 2017, doi: 10.3144/expresspolymlett.2017.51.
- [18] M. S. Singhvi, S. S. Zinjarde, and D. V. Gokhale, "Polylactic acid: synthesis and biomedical applications," *J. Appl. Microbiol.*, vol. 127, no. 6, pp. 1612–1626, 2019, doi: 10.1111/jam.14290.
- [19] T. R. Ahammad, S. Z.; Gomes, J.; Sreekrishnan, "Wastewater treatment for production of H₂S-free biogas," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, no. May, pp. 1163–1169, 2008, doi: 10.1002/jctb.
- [20] H. M. C. d. Azeredo, "Nanocomposites for food packaging applications," *Food Res. Int.*, vol. 42, no. 9, pp. 1240–1253, 2009, doi: 10.1016/j.foodres.2009.03.019.
- [21] I. Y. Jeon and J. B. Baek, "Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 6, pp. 3654–3674, 2010, doi: 10.3390/ma3063654.
- [22] Z. Honarvar, Z. Hadian, and M. Mashayekh, "Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for health," *Electron. physician*, vol. 8, no. 6, pp. 2531–2538, 2016, doi: 10.19082/2531.
- [23] V. Uskoković, "Nanotechnologies: What we do not know," *Technol. Soc.*, vol. 29, no. 1, pp. 43–61, 2007, doi: 10.1016/j.techsoc.2006.10.005.
- [24] L. E. Nielsen, "Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry Models for the Permeability of Filled Polymer Systems," *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.*, vol. 5, no. 929–942, pp. 37–41, 1967.
- [25] S. Shankar and J.-W. Rhim, "Bionanocomposite Films for Food Packaging Applications," *Ref. Modul. Food Sci.*, no. January, 2018, doi: 10.1016/b978-0-08-100596-5.21875-1.
- [26] S. D. F. Mihindukulasuriya and L. T. Lim, "Nanotechnology development in food packaging: A review," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 40, no. 2, pp. 149–167, 2014, doi: 10.1016/j.tifs.2014.09.009.

- [27] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [28] Y. Su, V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim, and R. R. Nair, "Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1038/ncomms5843.
- [29] Q. Zhang *et al.*, "Fluorescent PLLA-nanodiamond composites for bone tissue engineering," *Biomaterials*, vol. 32, no. 1, pp. 87–94, 2011, doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.08.090.
- [30] D. Zhang, Y. Lin, and G. Wu, "Polylactide-based nanocomposites with stereocomplex networks enhanced by GO-g-PDLA," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 138, pp. 57–67, 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.11.016.
- [31] J.-M. Lagarón, "Polylactic acid (PLA) nanocomposites for food packaging applications," *Multifunct. Nanoreinforced Polym. Food Packag.*, pp. 485–497, 2011, doi: 10.1533/9780857092786.4.485.
- [32] Y. P. Wu, Q. X. Jia, D. S. Yu, and L. Q. Zhang, "Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories," *Polym. Test.*, vol. 23, no. 8, pp. 903–909, 2004, doi: 10.1016/j.polymertesting.2004.05.004.
- [33] H. Salam and Y. Dong, "Theoretical modelling analysis on tensile properties of bioepoxy/clay nanocomposites using epoxidised soybean oils," *J. Nanomater.*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/4074869.
- [34] M. Abdollahi, M. Rezaei, and G. Farzi, "A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan," *J. Food Eng.*, vol. 111, no. 2, pp. 343–350, 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.02.012.
- [35] S. Paszkiewicz and A. Szymczyk, *Graphene-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites*. Elsevier Inc., 2018.
- [36] T. Sandle, "Effectivity of HEPA filters to remove viruses from air entering cleanrooms," *Am. Pharm. Rev.*, vol. 23, no. 4, 2020.
- [37] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*. Elsevier Ltd., 2018.
- [38] S. L. Bee, M. A. A. Abdullah, S. T. Bee, L. T. Sin, and A. R. Rahmat, "Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 85, pp. 57–82, 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.003.
- [39] *No Title.*
- [40] "kupdf.net_billmeyer-ciencia-de-los-polimeros.pdf."
- [41] R. O. Ebewe, *POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY.*

- [42] T. Edition, *Third Edition*. .
- [43] L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 8, pp. 820–852, 2008, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
- [44] N. Vasanthan and O. Ly, "Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (L -lactic acid) by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 9, pp. 1364–1372, 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.015.
- [45] P. G. Gan, S. T. Sam, M. F. bin Abdullah, and M. F. Omar, "Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 11, 2020, doi: 10.1002/app.48544.
- [46] J. Ahmed, M. Z. Mulla, A. Vahora, A. Bher, and R. Auras, "Morphological, barrier and thermo-mechanical properties of high-pressure treated polylactide graphene oxide reinforced composite films," *Food Packag. Shelf Life*, vol. 29, no. May, p. 100702, 2021, doi: 10.1016/j.fpsl.2021.100702.
- [47] R. Pantani, G. Gorraasi, G. Vigliotta, M. Murariu, and P. Dubois, "PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 11, pp. 3471–3482, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.08.005.
- [48] H. D. Huang *et al.*, "Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets," *J. Memb. Sci.*, vol. 464, pp. 110–118, 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.04.009.
- [49] A. Kulkarni and H. Dasari, "Current Status of Methods Used In Degradation of Polymers: A Review," *MATEC Web Conf.*, vol. 144, p. 02023, 2018, doi: 10.1051/matecconf/201814402023.
- [50] P. Gijsman, "Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service," *E-Polymers*, no. 065, pp. 1–34, 2008, doi: 10.1515/epoly.2008.8.1.727.
- [51] S. Qian and K. Sheng, "PLA toughened by bamboo cellulose nanowhiskers: Role of silane compatibilization on the PLA bionanocomposite properties," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 148, pp. 59–69, 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.05.020.
- [52] Alexandru Mihai Grumezescu, *Food Packaging Nanotechnology in the Agri-Food Industry, Volume 7*. 2017.
- [53] T. V. Duncan, "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, no. 1, pp. 1–24, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.07.017.
- [54] H. Herrmann and H. Bucksch, *Chain Structure*. 2014.

- [55] G. Choudalakis and A. D. Gotsis, "Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 4, pp. 967–984, 2009, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027.
- [56] K. L. Yam, *The Wiley encyclopedia of packaging technology*, vol. 47, no. 11. 2010.
- [57] L. Piergiovanni and S. Limbo, *Plastic Packaging Materials*. 2016.
- [58] D. Mpr, "NPL REPORT Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers Bruce Duncan , Jeannie Urquhart Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers Bruce Duncan , Jeannie Urquhart and Simon Roberts," *Engineering*, no. January, 2005.
- [59] G. Choudalakis and A. D. Gotsis, "Free volume and mass transport in polymer nanocomposites," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 17, no. 3. Elsevier, pp. 132–140, 01-Jun-2012, doi: 10.1016/j.cocis.2012.01.004.
- [60] A. Hiltner, R. Y. F. Liu, Y. S. Hu, and E. Baer, "Oxygen transport as a solid-state structure probe for polymeric materials: A review," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 9, pp. 1047–1063, 2005, doi: 10.1002/polb.20349.
- [61] M. H. Cohen and D. Turnbull, "Molecular transport in liquids and glasses," *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 5, pp. 1164–1169, Nov. 1959, doi: 10.1063/1.1730566.
- [62] M. Joshi, B. Adak, and B. S. Butola, "Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 97, pp. 230–282, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.05.001.
- [63] S. Zid, M. Zinet, and E. Espuche, "Modeling diffusion mass transport in multiphase polymer systems for gas barrier applications: A review," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 56, no. 8, pp. 621–639, 2018, doi: 10.1002/polb.24574.
- [64] R. Pal, "Permeation models for mixed matrix membranes," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 317, no. 1, pp. 191–198, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2007.09.032.
- [65] K. M. Gheimasi, M. Peydayesh, T. Mohammadi, and O. Bakhtiari, "Prediction of CO₂/CH₄ permeability through Sigma-1-Matrimid®5218 MMMs using the Maxwell model," *J. Memb. Sci.*, vol. 466, pp. 265–273, 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.04.044.
- [66] N. K. Lape, E. E. Nuxoll, and E. L. Cussler, "Polydisperse flakes in barrier films," *J. Memb. Sci.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 29–37, 2004, doi: 10.1016/j.memsci.2003.12.026.
- [67] R. K. Bharadwaj, "Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 34, no. 26, pp. 9189–9192, Dec. 2001, doi: 10.1021/ma010780b.
- [68] H. D. Huang, P. G. Ren, J. Chen, W. Q. Zhang, X. Ji, and Z. M. Li, "High barrier

- graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films,” *J. Memb. Sci.*, vol. 409–410, pp. 156–163, 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2012.03.051.
- [69] Z. Duan, N. L. Thomas, and W. Huang, “Water vapour permeability of poly(lactic acid) nanocomposites,” *J. Memb. Sci.*, vol. 445, pp. 112–118, 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.06.008.
- [70] O. C. Compton, S. Kim, C. Pierre, J. M. Torkelson, and S. T. Nguyen, “Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 42, pp. 4759–4763, 2010, doi: 10.1002/adma.201000960.
- [71] M. M. Berekaa, “Nanotechnology in Food Industry ; Advances in Food processing , Packaging and Food Safety Review Article Nanotechnology in Food Industry ; Advances in Food processing , Packaging and Food Safety Nanotechnology is emerging as a rapidly,” *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 345–357, 2015.
- [72] A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, “Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 84–95, 2007, doi: 10.1016/j.tifs.2006.09.004.
- [73] G. L. Robertson, *Legislative and Safety Aspects of Food Packaging*. 2020.
- [74] J. William D . Callister, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales W I L L I k M D . C A L L I S T E R , J r,” *Univ. Utah.*, vol. 7, pp. 325–327, 2012.
- [75] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, “An overview of polylactides as packaging materials,” *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.
- [76] Y. Kim, J. S. Kim, S. Y. Lee, R. L. Mahajan, and Y. T. Kim, “Exploration of hybrid nanocarbon composite with polylactic acid for packaging applications,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 144, pp. 135–142, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.239.
- [77] T. D. Fornes and D. R. Paul, “Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 17, pp. 4993–5013, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00471-3.
- [78] N. Sheng, M. C. Boyce, D. M. Parks, G. C. Rutledge, J. I. Abes, and R. E. Cohen, “Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 2, pp. 487–506, 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2003.10.100.
- [79] W. Voigt, “Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper [On the relationship between the two elastic constants of an isotropic body],” *Ann. Phys.*, vol. 274, no. 12, pp. 573–587, 1889.
- [80] E. Guth, “Theory of Filler Reinforcement,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 18, no. 3, pp. 596–604, Sep. 1945, doi: 10.5254/1.3546754.

- [81] A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle .," *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift für Angew. Math. und Mech.*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, 1929, doi: 10.1002/zamm.19290090104.
- [82] "Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition - P.K. Mallick - Google Libros." [Online]. Available: https://books.google.cl/books?hl=es&lr=&id=eGLLBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=P.+K.+Mallick,+Fiber-Reinforce+Composites:+Materials,+Manufacturing,+and+Design,+CRC+Press,+Boca+Raton,+3rd+edition,+2007.&ots=oPRU8oVgIh&sig=goi_G9FsvQhhVwvKsjlvOezS3XY&redir_esc=y#v=onepage&q=P. K. Mallick%2C Fiber-Reinforce Composites%3A Materials%2C Manufacturing%2C and Design%2C CRC Press%2C Boca Raton%2C 3rd edition%2C 2007.&f=false. [Accessed: 19-Apr-2021].
- [83] A. K. Mohapatra, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Modeling of the mechanical properties of polylactic acid/clay nanocomposites using composite theories," *Int. J. Plast. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 174–187, 2011, doi: 10.1007/s12588-012-9022-8.
- [84] A. Adetayo and D. Runsewe, "Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review," *Open J. Compos. Mater.*, vol. 09, no. 02, pp. 207–229, Apr. 2019, doi: 10.4236/ojcm.2019.92012.
- [85] F. Farjadian *et al.*, "Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review," *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 33, pp. 10200–10219, 2020, doi: 10.1002/slct.202002501.
- [86] X. J. Lee *et al.*, "Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 98, no. xxxx, pp. 163–180, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028.
- [87] B. Tan and N. L. Thomas, "A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites," *J. Memb. Sci.*, vol. 514, pp. 595–612, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.05.026.
- [88] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [89] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, Jul. 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [90] H. Bin Zhang *et al.*, "Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding," *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 5, pp. 1191–1196, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.01.027.
- [91] R. Xiong *et al.*, "Ultrarobust Transparent Cellulose Nanocrystal-Graphene

- Membranes with High Electrical Conductivity,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 7, pp. 1501–1509, Feb. 2016, doi: 10.1002/adma.201504438.
- [92] S. Stankovich *et al.*, “Graphene-based composite materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [93] E. J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. S. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, “Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2277–2282, Aug. 2008, doi: 10.1021/nl800957b.
- [94] W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, “Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 12, p. 123115, Sep. 2009, doi: 10.1063/1.3220807.
- [95] T. T. Tung *et al.*, “Graphene Oxide-Assisted Liquid Phase Exfoliation of Graphite into Graphene for Highly Conductive Film and Electromechanical Sensors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 25, pp. 16521–16532, Jun. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b04872.
- [96] G. H. Lee and H. J. Lee, “Proximity coupling in superconductor-graphene heterostructures,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 81, no. 5. Institute of Physics Publishing, p. 056502, 28-Mar-2018, doi: 10.1088/1361-6633/aaafe1.
- [97] A. A. Balandin *et al.*, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [98] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, “Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp. 270–274, May 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.83.
- [99] D. A. C. Brownson and C. E. Banks, “The electrochemistry of CVD graphene: Progress and prospects,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 23, pp. 8264–8281, 2012, doi: 10.1039/c2cp40225d.
- [100] V. Georgakilas *et al.*, “Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6156–6214, 2012, doi: 10.1021/cr3000412.
- [101] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [102] L. Staudenmaier, “Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, May 1898, doi: 10.1002/cber.18980310237.
- [103] L. Shahriary and A. a. Athawale, “Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach,” *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, vol. 02, no. 01, pp. 58–63, 2014.

- [104] M. Xie *et al.*, “Non-covalent modification of graphene oxide nanocomposites with chitosan/dextran and its application in drug delivery,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 11, pp. 9328–9337, 2016, doi: 10.1039/c5ra23823d.
- [105] L. Liu *et al.*, “High mechanical performance of layered graphene oxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films,” *Small*, vol. 9, no. 14, pp. 2466–2472, 2013, doi: 10.1002/smll.201300819.
- [106] R. K. Layek and A. K. Nandi, “A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 19, pp. 5087–5103, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.06.027.
- [107] Y. Cao, J. Feng, and P. Wu, “Alkyl-functionalized graphene nanosheets with improved lipophilicity,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1683–1685, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.061.
- [108] A. S. Zainal Abidin, K. Yusoh, S. S. Jamari, A. H. Abdullah, and Z. Ismail, “Surface functionalization of graphene oxide with octadecylamine for improved thermal and mechanical properties in polybutylene succinate nanocomposite,” *Polym. Bull.*, vol. 75, no. 8, pp. 3499–3522, 2018, doi: 10.1007/s00289-017-2217-6.
- [109] W. Li *et al.*, “Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 14, pp. 4724–4730, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.06.077.
- [110] M. Larsson, C. J. D. Hetherington, R. Wallenberg, and P. Jannasch, “Effect of hydrophobically modified graphene oxide on the properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 108, pp. 66–77, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2016.11.042.
- [111] X. Yang, T. Mei, J. Yang, C. Zhang, M. Lv, and X. Wang, “Synthesis and characterization of alkylamine-functionalized graphene for polyolefin-based nanocomposites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, pp. 725–731, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.184.
- [112] A. M. Shanmugharaj, J. H. Yoon, W. J. Yang, and S. H. Ryu, “Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 401, pp. 148–154, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.02.054.
- [113] H. J. Salavagione, M. A. Gómez, and G. Martínez, “Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol),” *Macromolecules*, vol. 42, no. 17, pp. 6331–6334, 2009, doi: 10.1021/ma900845w.
- [114] M. Cano *et al.*, “Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains,” *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 363–371, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.09.046.
- [115] X. Ji, Y. Xu, W. Zhang, L. Cui, and J. Liu, “Review of functionalization, structure

- and properties of graphene/polymer composite fibers,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 87, pp. 29–45, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.04.011.
- [116] V. Georgakilas *et al.*, “Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 9, pp. 5464–5519, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00620.
- [117] X. Y. Zhang, H. P. Li, X. L. Cui, and Y. Lin, “Graphene/TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 14, pp. 2801–2806, 2010, doi: 10.1039/b917240h.
- [118] H. Chang *et al.*, “A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 258–264, 2011, doi: 10.1039/conr00588f.
- [119] R. Muszynski, B. Seger, and P. V. Kamat, “Decorating graphene sheets with gold nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 14, pp. 5263–5266, 2008, doi: 10.1021/jp800977b.
- [120] B. Seger and P. V. Kamat, “Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. role of 2-D carbon support in pem fuel cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 19, pp. 7990–7995, 2009, doi: 10.1021/jp900360k.
- [121] D. Cai, K. Yusoh, and M. Song, “The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet/polyurethane composite,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 8, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/8/085712.
- [122] I. H. Tseng, Y. F. Liao, J. C. Chiang, and M. H. Tsai, “Transparent polyimide/graphene oxide nanocomposite with improved moisture barrier property,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 1, pp. 247–253, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.06.061.
- [123] I. H. Tseng, M. H. Tsai, and C. W. Chung, “Flexible and transparent polyimide films containing two-dimensional alumina nanosheets templated by graphene oxide for improved barrier property,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 13098–13105, 2014, doi: 10.1021/am502962b.
- [124] M. H. Tsai, C. J. Chang, H. H. Lu, Y. F. Liao, and I. H. Tseng, “Properties of magnetron-sputtered moisture barrier layer on transparent polyimide/graphene nanocomposite film,” *Thin Solid Films*, vol. 544, pp. 324–330, 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.02.105.
- [125] C. H. Chang *et al.*, “Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 14, pp. 5044–5051, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.06.043.
- [126] K. Goh *et al.*, “Sandwich-Architected Poly(lactic acid)-Graphene Composite Food Packaging Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 15, pp. 9994–

10004, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b02498.

- [127] C. Wang, Z. Liu, S. Wang, and Y. Zhang, "Preparation and properties of octadecylamine modified graphene oxide/styrene-butadiene rubber composites through an improved melt compounding method," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 4, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1002/app.42907.
- [128] D. Bracho, V. N. Dougnac, H. Palza, and R. Quijada, "Functionalization of silica nanoparticles for polypropylene nanocomposite applications," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/263915.
- [129] A. M. Shanmugaraj, J. H. Yoon, W. J. Yang, and S. H. Ryu, "Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 401, pp. 148–154, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.02.054.
- [130] H. D. Huang, S. Y. Zhou, P. G. Ren, X. Ji, and Z. M. Li, "Improved mechanical and barrier properties of low-density polyethylene nanocomposite films by incorporating hydrophobic graphene oxide nanosheets," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 98, pp. 80739–80748, 2015, doi: 10.1039/c5ra12694k.
- [131] L. Zhang, Y. Li, H. Wang, Y. Qiao, J. Chen, and S. Cao, "Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets," *Chem. Eng. J.*, vol. 264, pp. 538–546, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.11.066.
- [132] D. Wu, Y. Cheng, S. Feng, Z. Yao, and M. Zhang, "Crystallization behavior of polylactide/graphene composites," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 20, pp. 6731–6739, 2013, doi: 10.1021/ie4004199.
- [133] F. Li, C. Zhang, Y. Weng, X. Diao, Y. Zhou, and X. Song, "Enhancement of Gas Barrier Properties of Graphene," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 3024, pp. 1–14, 2020.
- [134] J. W. Rhim, S. I. Hong, and C. S. Ha, "Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 612–617, 2009, doi: 10.1016/j.lwt.2008.02.015.
- [135] H. Liu, P. Bandyopadhyay, N. H. Kim, B. Moon, and J. H. Lee, "Surface modified graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composite for enhanced hydrogen gas barrier film," *Polym. Test.*, vol. 50, pp. 49–56, 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.12.007.
- [136] A. M. Pinto, J. Cabral, D. A. P. Tanaka, A. M. Mendes, and F. D. Magalhães, "Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films," *Polym. Int.*, vol. 62, no. 1, pp. 33–40, 2013, doi: 10.1002/pi.4290.
- [137] H. Liu, C. Liu, S. Peng, B. Pan, and C. Lu, "Effect of polyethyleneimine modified graphene on the mechanical and water vapor barrier properties of methyl cellulose

- composite films,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 182, no. September 2017, pp. 52–60, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.11.008.
- [138] S. Y. Zhou *et al.*, “Realization of ultra-high barrier to water vapor by 3D-interconnection of super-hydrophobic graphene layers in polylactide films,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 27, pp. 14377–14386, 2017, doi: 10.1039/c7ta03901h.
- [139] Z. Lin, Y. Liu, Z. Li, and C. P. Wong, “Novel preparation of functionalized graphene oxide for large scale, low cost, and self-cleaning coatings of electronic devices,” *Proc. - Electron. Components Technol. Conf.*, pp. 358–362, 2011, doi: 10.1109/ECTC.2011.5898538.
- [140] A. M. Shanmugaraj, J. H. Yoon, W. J. Yang, and S. H. Ryu, “Journal of Colloid and Interface Science Synthesis , characterization , and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths,” vol. 401, pp. 148–154, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.02.054.
- [141] L. Xu *et al.*, “Hydrophobic Graphene Oxide as a Promising Barrier of Water Vapor for Regenerated Cellulose Nanocomposite Films,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 1, pp. 509–517, 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b02866.
- [142] M. Majdoub, Y. Essamlali, O. Amadine, I. Ganetri, and M. Zahouily, “Organophilic graphene nanosheets as a promising nanofiller for bio-based polyurethane nanocomposites: Investigation of the thermal, barrier and mechanical properties,” *New J. Chem.*, vol. 43, no. 39, pp. 15659–15672, 2019, doi: 10.1039/c9nj03300a.
- [143] H. D. Huang *et al.*, “Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets,” *J. Memb. Sci.*, vol. 464, pp. 110–118, 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.04.009.