



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

DESARROLLO DE UN POLIETILENO REFORZADO CON GRAFENO OXIDADO PARA  
ENVASADO ACTIVO DE ALIMENTOS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

RODRIGO SEBASTIÁN SILVA LEYTON

PROFESOR GUÍA:  
DR. HUMBERTO CRISTIAN PALZA CORDERO

MIEBROS DE LA COMISIÓN:  
DR. JUAN RAÚL QUIJADA ABARCA  
DRA. MARÍA ORIANA SALAZAR AGUIRRE

SANTIAGO DE CHILE  
2018

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE:** Ingeniero Civil Químico

**POR:** Rodrigo Sebastián Silva Leyton

**FECHA:** Mayo 2018

**PROFESOR GUÍA:** Humberto Palza Cordero

**Desarrollo de un polietileno reforzado con grafeno oxidado para envasado activo de alimentos**

La cantidad de alimentos que se pierden por factores asociados al envasado y la creciente industria frutícola en Chile, han motivado una creciente investigación en el área de envasado activo. Es por ello que, en la presente memoria, se prepararon nanopartículas de grafeno oxidado (GO) con diferente exfoliación, GO sin sonicar, GO sonicado y GO sonicado de alta oxidación, para ser utilizados como relleno en nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad, como potenciales envases activos. El objetivo fue estudiar el efecto de la incorporación de diferentes concentraciones de estas nanopartículas en las propiedades de barrera, mecánicas, térmicas, y antimicrobiales.

En las propiedades de barrera al oxígeno, el GO sonicado y el GO de alta oxidación tuvieron efectos positivos en la permeabilidad, disminuyéndola hasta en un 25% para los dos tipos, y aumentándola para el GO sin sonicado. Lo primero se debió al aumento en la tortuosidad, que disminuye la difusión del gas en el del material, y lo segundo a la formación de volúmenes libres. La permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos presentó mejoras, con una reducción del 28% para el GO sonicado y GO de alta oxidación. Esto fue debido a la tortuosidad generada por el GO, que en parte fue anulada por el carácter hidrofílico del GO, que aumentó la solubilidad de la matriz al agua. El ángulo de contacto de las muestras preparadas no mostró diferencias significativas respecto al blanco, debido al poco impacto superficial del GO.

Las propiedades mecánicas también se vieron beneficiadas con la adición de GO, logrando un aumento de hasta un 20% en las muestras con GO sonicado y de alta oxidación con una concentración de 5%, sin disminuir la elongación a la rotura. Esto se debió al grado de dispersión de los GO con mayor exfoliación, que restringió el movimiento de las cadenas poliméricas. La resistencia térmica de los nanocompuestos tuvo leves mejorías debido a la presencia del GO. Sin embargo, estas mejoras no estuvieron relacionadas con el nivel de exfoliación del GO, ya que todas las muestras tuvieron una resistencia en promedio 10 [°C] mayor a la muestra blanca. Las muestras mostraron actividad antimicrobial debido a su capacidad de aplastar y oxidar las células, pero sin mostrar tendencia entre los GO.

Como conclusión general se tuvo que el GO mejora las propiedades del polietileno de baja densidad lineal como para poder ser utilizado en envasado de alimentos, siempre y cuando se encuentre exfoliado, oxidado y bien disperso en la matriz polimérica, siendo capaz de presentar mejoras en propiedades de barrera, mecánicas, térmicas y antimicrobiales.

*“Los milagros no son gratis, cuando deseas por esperanza, una cantidad equivalente de desesperación cubrirá el mundo. Todo queda en cero; así es como se mantiene el balance”*

***Kyoko Sakura (Puella Magi Madoka Mágica)***

*“Nadie te enseña que hay cuatro cosas importantes en esta vida:  
¡ser feliz! ¡amar! ¡aprender! ...y cuarto... dejar huella”*

***Alejandro González “Coco Legrand”***

*A las personas que siempre me dieron esperanza*

*A las que me apoyaron en la desesperación*

*A todas las que me han hecho feliz*

*A las que amo*

*A aquellas de las que he aprendido mucho*

*Y a todas en las que he dejado huella*

## Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mi profesor guía, Humberto Palza por toda su ayuda, consejo y sobre todo paciencia a lo largo de todo este proceso, por sus comentarios certeros, pero constructivos y constante apoyo en mi trabajo. También al profesor Raúl Quijada, por todos sus consejos, preocupación, simpatía y sobre todo su confianza en el trabajo que realicé.

A todos mis amigos y compañeros del laboratorio de polímeros, al gran Juanito Benavides, por toda su simpatía, confianza, enorme ayuda en toda mi tesis, sus bromas, sus salidas, los gratos momentos que pasamos en el laboratorio, y lo más importante, por darme su amistad. A Felipe Olate, por su enorme iniciativa, disposición y ayuda silenciosa, que me hizo crecer científica y profesionalmente. A Carolina Angulo, por ser la primera en ayudarme en el laboratorio, por su paciencia, su energía y las bromas mutuas. Y a Diego Cortínez, por las paleteadas mutuas en momentos difíciles, sobre todo en navidad.

A Pablo Carreño, por ser más que un compañero, un amigo, un yunta, un colaborador en mis idioteces y locuras, por toda la confianza, la paciencia, las discusiones, las risas de 10 minutos, las conversaciones filosóficas, el amor por la música, las chanchadas a escondidas de su esposa jaja, pero por sobre todo, por su gran amistad y apoyo mutuo en las dificultades.

A mis amigos de taller, Franco y Kurt, por todo ese excelente año de trabajo en grupo jugando UNO, por las peleas y los gratos momentos, fueron sin duda el mejor grupo con el que trabajé en toda mi carrera universitaria, fue maravilloso conocerlos. A mis amigos de química Tania, Pablito y Cris, por siempre estar ahí cuando tenía problemas, por escucharme, y por ayudarme a pasar tantos ramos, por las incontables salidas y trasnoches, gracias por su cariño y permitirme conocerlos, los adoro.

A Cristian “Dios Peluca” Retamal, por ser un amigo tan leal todo este tiempo, por acogerme en su departamento estos 8 años, por darme un segundo hogar, un lugar a donde llegar cuando el tiempo escaseaba, por ayudarme siempre con lo que necesitara, por escucharme, por soportarme, por la confianza, por facilitarme los vicios, por las rabetas, y por tu enorme amistad. Espero algún día poder retribuirte todo lo que hiciste y haces por mí, y por supuesto regalarte los 12 bidones de agua que te debo hace 3 años jajaja. Gracias por tanto.

A Víctor Godoy, mi primer y gran amigo en toda mi vida universitaria, gracias por tu hermosa amistad, por los momentos increíbles que pasamos juntos, por las desveladas, por enseñarme a jugar bien stacraft, y apoyarme tanto esos difíciles dos primeros años.

A mis amigos de la vida Stefano y Natalia, que siempre fueron una salida en los momentos de arduos en la u, por las incontables horas de vicio, de rol, de cartoneo, de series, de chanchadas. Gracias por aguantar siempre todas mis idioteces y entregarme cariño.

Y finalmente, a mi familia, a mis padres Verónica y Sebastián, por siempre estar conmigo, por el amor entregado, por apoyarme en todo, y ser los pilares de la persona que soy ahora. A mi hermano Felipe por siempre apoyarme en los momentos complicados, sus consejos, su cariño, las bromas con los Simpson y por su hermandad. Y a mí perrita Picha por darme tanto cariño y felicidad estos 10 años. Los amo.

# Tabla de contenido

Resumen .....	i
Agradecimientos .....	iii
Índice de figuras .....	vi
Índice de gráficos.....	vii
Índice de tablas .....	viii
1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes generales y motivación.....	1
1.1.1. Industria frutícola en Chile.....	1
1.1.2. Pérdida de fruta.....	1
1.2. Envasado.....	3
1.2.1. Envasado inteligente y activo.....	5
1.2.2. Polietileno y polímeros usados en envasado .....	6
1.3. Nanopartículas y Nanocompuestos .....	9
1.3.1. Tipos de nanopartículas .....	9
1.3.2. Preparación .....	10
1.3.3. Permeabilidad en compuestos poliméricos.....	10
1.3.4. Propiedades mecánicas en compuestos poliméricos .....	14
1.4. Antecedentes bibliográficos .....	16
1.4.1. Nanopartículas en envases.....	16
1.4.2. Compósitos poliméricos con óxido de grafeno .....	18
1.4.4. Envasado activo y polietileno.....	29
2. Objetivos.....	34
2.1. General.....	34
2.2. Específicos.....	34
3. Metodología.....	35
3.1. Materiales .....	35
3.2. Métodos .....	35
3.2.1. Síntesis de grafeno oxidado.....	35
3.2.2. Nanocompuestos de polietileno con grafeno oxidado .....	36
3.2.3. Caracterización .....	37
4. Resultados y discusión .....	39

4.1.	Dispersión de partículas.....	39
4.2.	Propiedades de barrera.....	44
4.2.1.	Permeabilidad al oxígeno .....	44
4.2.2.	Permeabilidad al vapor de agua.....	46
4.3.	Ángulo de contacto.....	47
4.4.	Propiedades mecánicas.....	49
4.4.1.	Módulo de elasticidad.....	49
4.4.2.	Elongación de rotura.....	51
4.5.	Análisis termogravimétrico .....	52
4.6.	Actividad antimicrobial .....	55
4.7.	Rendimiento general.....	57
5.	Conclusiones.....	58
6.	Bibliografía.....	59

## Índice de figuras

Figura 1: Alimentos bajo el efecto de oxidación [6]. .....	2
Figura 2: Reacción general de polifenol con oxígeno [7]. .....	2
Figura 3: Refresco Coors Light con sensor de temperatura [15]......	5
Figura 4: Envase RipSense con sensor de frescura mediante cambio de color [16]. .....	5
Figura 5: Modo de uso de sachets absorbedores de oxígeno [17]......	6
Figura 6: Estructura de unidad repetitiva del polietileno [18]......	6
Figura 7: Estructura de cadenas del polietileno de baja densidad [19]. .....	7
Figura 8:Estructura de las cadenas de polietileno de alta densidad [19]......	7
Figura 9: Estructura de las cadenas del polietileno lineal de baja densidad [19] .....	8
Figura 10: Piezas industriales fabricadas con polietileno de ultra alto peso molecular [22].	9
Figura 11: Etapas de la permeación [26]. .....	11
Figura 12: Esquema de probetas antes y después de la prueba de tracción [31]......	14
Figura 13: Ejemplo de curva esfuerzo-deformación [32]......	15
Figura 14: Fotos de microscopia óptica de los nanocompuestos preparados.....	39
Figura 15: Formación de canales preferentes en compósitos poliméricos. [70]. .....	45

## Índice de gráficos

Gráfico 1: Pérdida de fruta en cadena productiva [5].....	1
Gráfico 2: Usos del polietileno de alta densidad y porcentaje de ocupación [20].....	8
Gráfico 3: Permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos de PVA-GO preparados [38]. .....	19
Gráfico 4: Permeabilidad al oxígeno de los nanocompuestos de PVA-GO preparados [38]. .....	19
Gráfico 5: Pérdida de peso versus temperatura de las muestras [39]. .....	20
Gráfico 6: Curva esfuerzo deformación de los materiales elaborados [39]. .....	21
Gráfico 7: Pérdida de peso versus temperatura de las muestras de polipropileno [40].....	23
Gráfico 8: Pérdida de viabilidad de los GO preparados [41]. .....	24
Gráfico 9: Pérdida de viabilidad versus tiempo de incubación para GO y GO reducido [41]. .....	25
Gráfico 10: Pérdida de masa versus temperatura de nanocompuestos de polietileno con GO en atmósfera de nitrógeno [43]. .....	27

## Índice de tablas

Tabla 1: Concentración de etileno de distintas frutas[9].	3
Tabla 2: Propiedades generales de polietilenos [21].	9
Tabla 3: Permeabilidad de los distintos polietilenos [12].	11
Tabla 4: Propiedades mecánicas de los polietilenos [21].	16
Tabla 5: Propiedades mecánicas de los nanocompuestos preparados [40].	24
Tabla 6: Propiedades mecánicas de nanocompuestos de polietileno con grafeno [60].	26
Tabla 7: Propiedades mecánicas de nanocompuesto de polietileno con GO al 0,7% en peso [43].	27
Tabla 8: Temperaturas de las muestras al perder el 10% y 50% de su masa inicial en ambiente de aire.	54
Tabla 9: Temperaturas de las muestras al perder el 10% y 50% de su masa inicial en ambiente de nitrógeno.	54

# 1. Introducción

## 1.1. Antecedentes generales y motivación

### 1.1.1. Industria frutícola en Chile

El sector agrícola en Chile constituye la segunda mayor actividad productiva del país, con un 11,2% [1] del producto interno bruto PIB, siendo solo superada por la minería que alcanza un 14,2%. El área frutícola chilena también es uno de los sectores de mayor exportación a nivel nacional, llegando a superar los 5 millones de toneladas exportadas a todo el mundo, y contando con más de 309.000 hectáreas plantadas a lo largo de todo el país [2], donde los principales productos corresponden a los cereales, verduras y frutas [3]. En el sector de cereales, los productos más importantes corresponden al maíz, avena y trigo, en el de verduras lo son el ajo, la cebolla, el espárrago y las habas, y en el sector frutícola son los duraznos, las manzanas, las peras y las uvas.

De toda la fruta producida y exportada en Chile, la más plantada y una de las más exportadas corresponde a la uva, adjudicándose un 15,7% del área plantada a nivel nacional, y alcanzando un promedio 850.000 toneladas exportadas anualmente [4].

### 1.1.2. Pérdida de fruta

Durante toda la cadena de producción de la fruta, hay un porcentaje considerable que, tanto por factores ambientales o de manejo, se pierde o modifica sus propiedades, como lo son el sabor, la textura, el color, aroma, y nutrientes, haciéndola no apta para el consumo humano, conllevando pérdidas directas a las empresas productoras. En el Gráfico 1 se muestra el porcentaje de pérdida de fruta en cada parte de la cadena productiva.

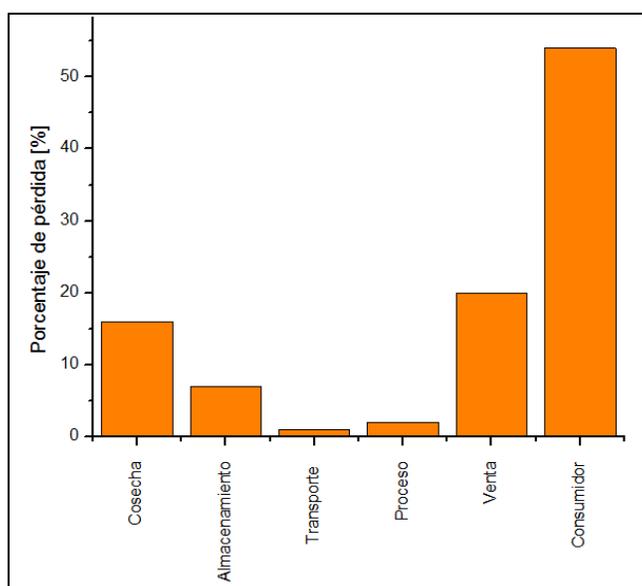


Gráfico 1: Pérdida de fruta en cadena productiva [5].

Estas pérdidas se deben a varios factores:

**Oxidación:** Una alta concentración de oxígeno en frutas puede provocar la oxidación de los fenoles presentes en ellas, alterando el color, sabor y textura. En la Figura 1 se muestra el efecto de la oxidación manzanas.



Figura 1: Alimentos bajo el efecto de oxidación [6].

En la mayoría de las frutas, el oxígeno reacciona con polifenoles presentes en ellas, produciendo quinonas, las cuales tras una serie de reacciones producen el pardeamiento y cambio en la textura. Esta reacción es catalizada por la enzima polifenol oxidasa, que está presente en la fruta. En la Figura 2 se muestra la reacción general del polifenol con oxígeno catalizado con polifenol oxidasa.

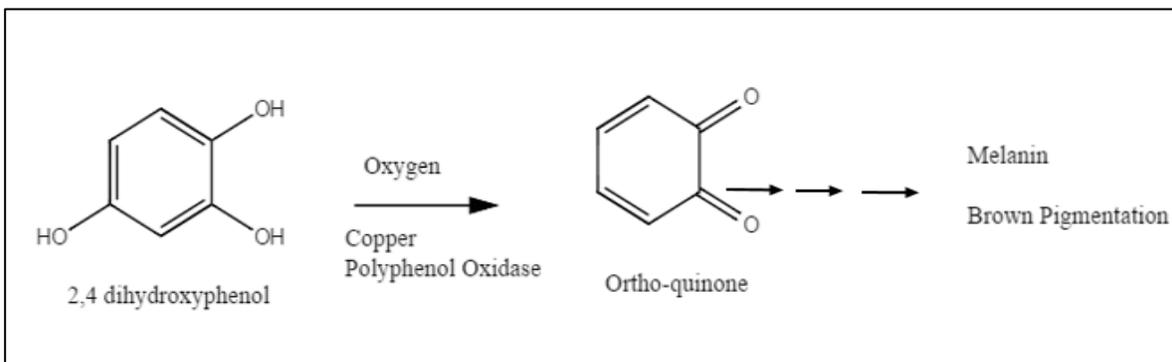


Figura 2: Reacción general de polifenol con oxígeno [7].

**Humedad:** Las frutas, las carnes y las verduras están consideradas como alimentos de alta humedad, por lo que cualquier cambio puede provocar pardeamiento, arrugado y cambio en el sabor. También altos niveles de humedad provocan un ambiente propicio para el crecimiento de bacterias. Para que la fruta conserve su sabor y textura debe mantener en un ambiente con un 85% de humedad relativa [8].

**Etileno:** Corresponde a una hormona presente en varias frutas que estimula el crecimiento, acelerando la maduración a través de un incremento de la tasa de respiración, acortando la

duración post cosecha. También acelera la degradación de la clorofila, lo que puede provocar ablandamiento en la fruta. Al ser desprendida de la fruta es capaz de propagarse a frutas cercanas, estimulando el crecimiento y maduración de estas, por lo que una sola fruta con alto contenido de etileno puede dañar a todas que estén aledañas.

El efecto del etileno en la fruta depende si esta es climatérica o no. Las frutas climatéricas aceleran su respiración tras ser cortadas de su planta, por lo que el etileno tiene un mayor impacto en ellas. Por el contrario, las frutas no climatéricas no alteran su respiración al ser cortadas, manteniendo bajos niveles etileno y por ende una maduración más lenta. En la Tabla 1 se muestra la concentración interna de etileno de distintas frutas.

Tabla 1: Concentración de etileno de distintas frutas[9].

Fruta	Concentración de etileno [ $\mu\text{l/l}$ ]
Manzana	25 - 2500
Durazno	0,9 - 20,7
Palta	29,8 - 74,2
Plátano	0,05 - 2,1
Tomate	3,6 - 29,8
Limón	0,11 - 0,17
Naranja	0,13 - 0,32
Piña	0,16 - 0,40
Ciruela	0,14 - 0,23

**Microorganismos:** Dependiendo de la fruta, pueden crecer una gran variedad de microorganismos, pero la mayoría de estos provoca efectos similares en la fruta, ya que consumen los azúcares y nutrientes de esta, provocando cambios de su sabor, textura y problemas de salud al consumirla. Los microorganismos mayormente presentes y estudiados en la fruta corresponden a la *escherichia coli*, la *staphylococcus aureus* y la *salmonella* [10].

## 1.2. Envasado

En alimentos, el envasado corresponde a la tecnología utilizada para preservar la calidad de estos en toda su cadena de suministro, y, por lo tanto, aumentar su duración. La función principal del envasado es servir como contenedor para los alimentos, permitiendo un transporte más eficiente en toda la cadena y previniendo cualquier daño físico que pueda ocurrir en ella. A su vez, para mantener la calidad de los alimentos, el envase debe prevenir cambios químicos y biológicos no deseados que puedan ocurrir dentro de él, por lo que debe actuar como barrera para protegerlos de influencias del ambiente como lo son el oxígeno, la humedad, la luz, el polvo, elementos volátiles y contaminantes biológicos.

Aproximadamente un 37% del mercado del envasado corresponde a plásticos, tanto flexibles como rígidos, siendo además este sector uno de los que posee mayor proyección de crecimiento, proyectando un 4% de forma anual. Para el año 2018 se proyecta que el mercado

global de envasado alcance los \$975 billones de dólares, siendo Asia el mayor consumidor, alcanzando un 40% de la demanda a nivel mundial. Adicionalmente se espera que el área de envasado de alimentos crezca, un 3,4% anual para el año 2018, alcanzado este mercado un valor de \$284 billones de dólares [11]

Para que un material pueda ser utilizado como envase y presente un buen desempeño debe cumplir con las siguientes propiedades [12]:

**Resistencia al impacto:** capacidad del material a absorber o resistir impactos inesperados, como golpes y caídas.

**Propiedades ópticas:** brillo que refleja el envase y su nivel de transparencia. Estas características no tienen impacto en la protección del alimento, sino que en la estética del mismo.

**Propiedades de barrera:** capacidad del material de no permitir el paso de gases desde el ambiente hacia el interior de este. La humedad y el oxígeno son los gases que comúnmente se evita que permeen los envases.

**Resistencia a la tracción:** habilidad del material para resistir la tensión desde direcciones opuestas, sin deformarse.

**Resistencia a la rotura:** capacidad del envase para no romperse cuando se le aplica tensión. Esta propiedad facilita el transporte más seguro de los alimentos, pero puede dificultar la apertura del envase, por lo que se usan materiales que puedan posibilitar ambas.

**Estabilidad química:** resistencia del material a la exposición o contacto con algunos químicos.

**Estabilidad térmica:** capacidad del material de conservar sus propiedades frente a cambios de temperatura.

**Densidad:** índice de masa respecto al volumen que ocupa el material. Este valor tiene un impacto económico, ya que materiales menos densos pueden envasar más alimentos, y al ser más livianos son más baratos de transportar.

La gran mayoría de sistemas de envasado son limitados en su capacidad para extender la duración de los alimentos, y en conjunto con la gran demanda de alimentos naturales de alta calidad, sin aditivos ni preservantes ha provocado una necesidad de investigar envases sean capaces de preservar estos alimentos por mayor tiempo. La respuesta a esta necesidad han sido los envases inteligentes y los envases activos, los cuales pueden ser desarrollados mediante la nanotecnología.

### 1.2.1. Envasado inteligente y activo

En Europa, la definición legal de envases inteligentes es: “materiales y artículos que monitorean la condición del alimento envasado o el ambiente alrededor de él” [13]. Sin embargo, la definición académica los trata como “sistemas que cumplen funciones inteligentes” [14], las cuales son detectar, registrar, rastrear, comunicar y aplicar lógica científica para brindar información y advertir sobre posibles problemas en la calidad del alimento. La gran mayoría de los envases inteligentes contienen pequeños dispositivos los cuales son capaces de recibir, almacenar y transferir información acerca de las funciones y propiedades del alimento envasado. Los envases inteligentes son capaces de comunicar al fabricante y consumidor si la temperatura del alimento es la adecuada, si presenta niveles elevados de gases no deseados, su estado de maduración, etc. En las Figuras 3 y 4 se muestran ejemplos de envases inteligentes en bebestibles y frutas, donde estos cambian de color para indicar frescura y correcta temperatura.



Figura 3: Refresco Coors Light con sensor de temperatura [15].

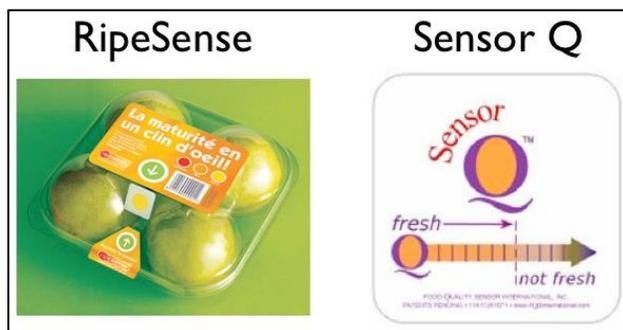


Figura 4: Envase RipSense con sensor de frescura mediante cambio de color [16].

El envasado activo es la tecnología que permite prolongar la duración de los alimentos, asegurando su calidad seguridad, e integridad. En la regulación europea N° 450/2009, se define a los envases activos como “el sistema de envasado que interactúa con los alimentos de tal manera que deliberadamente incorpora componentes que liberan o absorben sustancias in o desde los alimentos envasados o el ambiente alrededor de ellos”.

Los sistemas de envasado activo pueden clasificarse en dos tipos, envases absorbentes y emisores. Los envases activos absorbentes remueven componentes no deseados del alimento o su ambiente, como lo son la humedad, dióxido de carbono, oxígeno, etileno y los olores, mientras que los envases emisores agregan componentes al alimento o al ambiente de este, como son los compuestos antimicrobiales, dióxido de carbono, antioxidantes, y etanol.

Los absorbentes de oxígeno y humedad se utilizan principalmente en productos de carne, quesos, cereales y jugos, mientras que los absorbentes de etileno se utilizan en frutas y verduras climatéricas.

Los envases activos se elaboran principalmente en 2 formatos:

**Sachet:** consistente en una pequeña almohadilla permeable que contiene al absorbedor/emisor. Se colocan el cualquier envase y tienen una duración definida. En la Figura 5 se muestra un ejemplo de cómo se utilizan los sachets absorbedores de oxígeno.

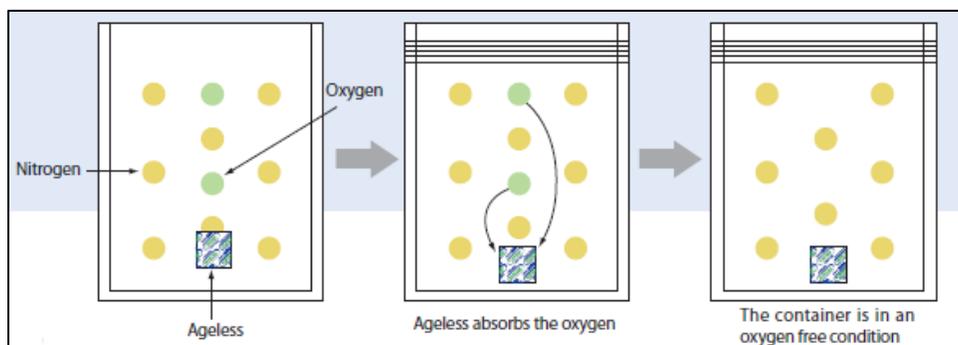


Figura 5: Modo de uso de sachets absorbedores de oxígeno [17].

**Películas:** Laminas formadas de una matriz polimérica y un aditivo. Este aditivo es lo que activa las funciones del envase, liberando partículas que adsorben compuestos no deseados o liberando agentes antimicrobiales, dióxido de carbono, entre otros.

### 1.2.2. Polietileno y polímeros usados en envasado

Los polímeros han reemplazado a muchos materiales convencionales en distintas áreas debido a su amplio rango de valores en sus propiedades, bajo costo, bajo peso, accesibilidad, procesabilidad y excelentes propiedades mecánicas. La principal aplicación de los plásticos se encuentra en la industria del envasado, y precisamente, el en envasado de alimentos. Los polímeros que más se utilizan en envasado son el Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET) y las poliamidas (PA) [12]

El Polietileno corresponde al polímero de composición más simple formado por cadenas de carbonos e hidrógenos. Es uno de los plásticos más comunes debido a su bajo precio y facilidad de fabricación. Es químicamente inerte y se obtiene a partir de la polimerización de etileno. Se representa por su unidad repetitiva  $(CH_2-CH_2)_n$  con la estructura mostrada en la Figura 6.

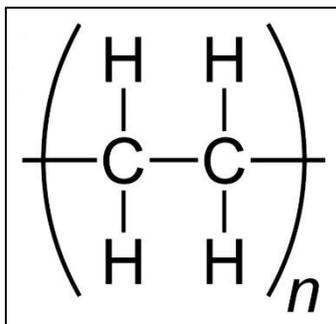


Figura 6: Estructura de unidad repetitiva del polietileno [18].

Respecto a su morfología, el polietileno es semicristalino (aproximadamente entre un 35%-50%), de cadenas ramificadas, blando, flexible y tenaz, incluso a bajas temperaturas, además de presentar resistencia química.

Sus usos están principalmente relacionados con el envasado, ya sea en contenedores, recubrimientos químicamente resistentes y películas transparentes, aunque también se utiliza en aislamiento de cables eléctricos y en núcleos de cables de ultra alta frecuencia.

De acuerdo al tipo de polimerización y las condiciones con las que es sintetizado el polietileno, se pueden obtener distintas variedades, las cuales son principalmente cuatro:

**Polietileno de baja densidad (PEBD):** Corresponde al tipo de polietileno más común, que se obtiene a partir de polimerización por radicales libres. Presenta una estructura ramificada de sus cadenas, no permitiendo un ordenamiento, lo que provoca que sea flexible y suave. En la Figura 7 se presenta un ejemplo de la estructura de las cadenas del PEBD.

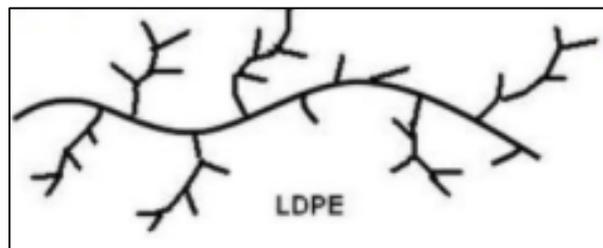


Figura 7: Estructura de cadenas del polietileno de baja densidad [19].

Entre sus propiedades destacan una buena resistencia química, térmica, y al impacto, un color transparente en láminas de bajo espesor, una alta procesabilidad, ya que se puede procesar tanto por inyección como por extrusión, y una mayor flexibilidad respecto a sus otros tipos.

En cuanto a sus principales usos destacan en la elaboración de bolsas plásticas, utensilios desechables (como platos, cubiertos y vasos), botellas desechables, envases y recubrimiento y aislamiento de cables [20].

**Polietileno de alta densidad (PEAD):** Corresponde a un polietileno menos ramificado y más empaquetado. Se obtiene mediante polimerización por adición, pero a bajas presiones y utilizando un catalizador tipo Ziegler-Natta. Al ser más ordenado, presenta una mayor rigidez y resistencia a la tracción que su par de baja densidad. La estructura de sus cadenas es similar a la que muestra en la Figura 8.

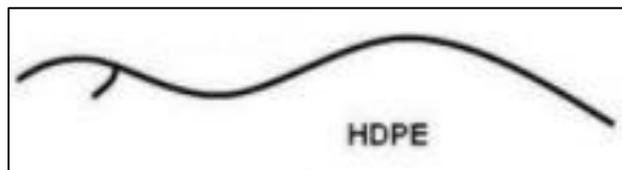


Figura 8: Estructura de las cadenas de polietileno de alta densidad [19].

Entre sus propiedades, destacan su excelente resistencia química, térmica, y al impacto, color transparente casi opaco, alta procesabilidad, flexible a bajas temperaturas, aunque menos que el polietileno de baja densidad, alta tenacidad y rigidez.

Sus principales aplicaciones son en la elaboración de tuberías para distribución de agua potable, envases para alimentos y detergentes, y artículos protectores como cascos, rodilleras, etc. En el Gráfico 2, se muestran los distintos usos del polietileno de alta densidad, con el porcentaje de ocupación de cada área.

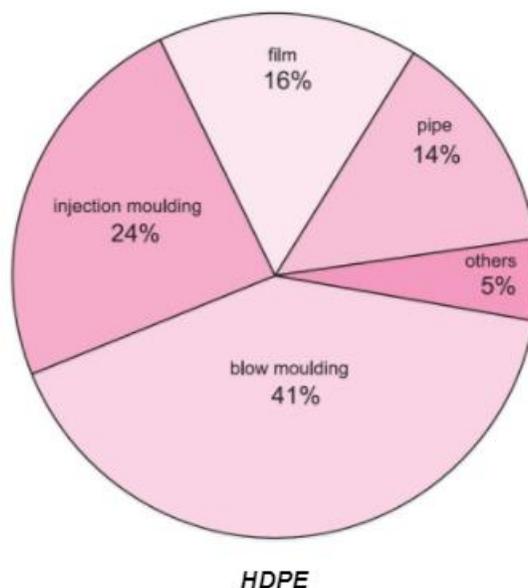


Gráfico 2: Usos del polietileno de alta densidad y porcentaje de ocupación [20]

**Polietileno de baja densidad lineal (PEBDL):** variación del polietileno de baja densidad, pero con ramificaciones más cortas. Se obtiene a partir de co-polimerización de etileno, pero con temperaturas y presiones más bajas. Debido a su estructura más ordenada, es levemente más rígido y frágil que el PEBD. La disposición de sus cadenas es similar a la que se muestra en la Figura 9.

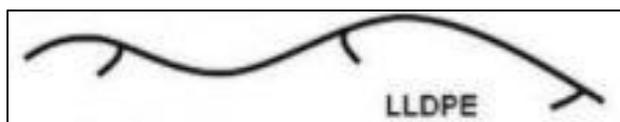


Figura 9: Estructura de las cadenas del polietileno lineal de baja densidad [19]

Sus propiedades y aplicaciones son las mismas que las del polietileno de baja densidad, con la diferencia de que es más resistente a la tracción, al impacto y a la perforación [20]. En la Tabla 2 se muestra la densidad, cristalinidad y punto de fusión del polietileno de baja densidad lineal, junto a sus pares antes descritos:

Tabla 2: Propiedades generales de polietilenos [21].

Tipo de polietileno	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Punto de fusión [°C]	Cristalinidad [%]
De baja densidad	0,91 - 0,93	105-110	35-50
De baja densidad lineal	0,92 - 0,95	110 - 125	50-60
De alta densidad	0,94 - 0,97	135	60-80

**Polietileno de ultra alto peso molecular:** Tipo de polietileno más pesado, con un peso molecular entre 3,5 y 4 millones de gramos por mol. Se obtiene a partir de polimerización catalizada por catalizadores Ziegler-Natta. Sus aplicaciones son en su mayoría industriales, tanto en piezas para maquinaria, como en recubrimientos para ella. También se utiliza para construir prótesis, debido a la facilidad para moldear y ser adaptado a cualquier cuerpo y parte [20]. En la Figura 10 se pueden ver ejemplos de piezas fabricadas con este material.



Figura 10: Piezas industriales fabricadas con polietileno de ultra alto peso molecular [22].

### 1.3. Nanopartículas y Nanocompósitos

Una nanopartícula es una partícula microscópica con por lo menos una dimensión menor que 100 [nm]. Actualmente las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en los campos de biomédicos, ópticos, y electrónicos. La ciencia que estudia las nanopartículas se denomina nanotecnología.

#### 1.3.1. Tipos de nanopartículas

Las nanopartículas se pueden clasificar de acuerdo en el número de dimensiones que posee en escala nanométrica:

**Dimensión cero:** las tres dimensiones son inferiores a 100 [nm]. Los electrones están confinados en las tres dimensiones. Ejemplos de ellos son los fullerenos y nanoclusters.

**Unidimensional:** solo dos dimensiones son inferiores a 100 [nm]. Corresponden a nanotubos y nanofibras.

**Bidimensional:** poseen solo una dimensión nanométrica inferior a 100 [nm] y un área de tamaño indefinido. Ejemplos de ellos son las nano arcillas y el grafeno.

**Tridimensional:** no poseen dimensiones inferiores a 100 [nm], como lo son los policristales y los materiales nanoestructurados.

A partir de las nanopartículas, es que se crean los nanocompuestos, que se definen como un material compuesto de dos o más fases, donde al menos una de ellas se encuentra en escala nanométrica, es decir del orden de  $10^{-9}$  [m]. Actualmente tienen mucha relevancia, debido a la mejora de sus propiedades, siendo muy utilizadas en envasado de artículos electrónicos, construcción, aeronáutica, utensilios médicos y envasado de alimentos [23].

Estos materiales son una buena alternativa para el envasado de alimentos, ya que son capaces de mejorar las propiedades mecánicas y la permeabilidad de ellos utilizando menos de un 10% de concentración, lo que disminuye el material utilizado, y se evita también la utilización de envases de múltiples capas, lo que en resumen se traduce en una reducción de costos y un aumento en la eficiencia [23].

### *1.3.2. Preparación*

Para la elaboración de nanocompuestos utilizando una matriz polimérica se recurre principalmente a tres métodos [23][24][25]:

**Polimerización in-situ:** En este método se utiliza el fenómeno de separación de fases, en una mezcla de dos polímeros químicamente diferentes e incompatibles en un mismo solvente. El material a encapsular interaccionará solo con uno de los dos polímeros, el cual se adsorbe en la superficie del material a encapsular formando una película que los engloba.

**Mezclado en solución:** el monómero y las nanopartículas son disueltas en un solvente, y se les aplica agitación para obtener la mezcla. Posteriormente se extrae el solvente para obtener el nanocompuesto.

**Mezclado de fusión:** la matriz polimérica es fundida para posteriormente agregar las nanopartículas y agitar a una temperatura sobre 20° C del punto de fusión.

### *1.3.3. Permeabilidad en compuestos poliméricos*

La permeabilidad es el proceso en que un fluido, denominado permeante, pasa a través de un material sólido, producto de diferencias de concentración o presión. Las propiedades de barrera se definen como la resistencia de un material a la permeación.

La permeación se puede estructurar como un proceso de tres etapas de transferencia de masa, como se muestra en la Figura 11 y que se describen a continuación [26]:

- 1) Adsorción de las moléculas permeantes sobre la superficie sólida del material.
- 2) Difusión de las moléculas adsorbidas a través del material.
- 3) Desorción, las moléculas abandonan la superficie

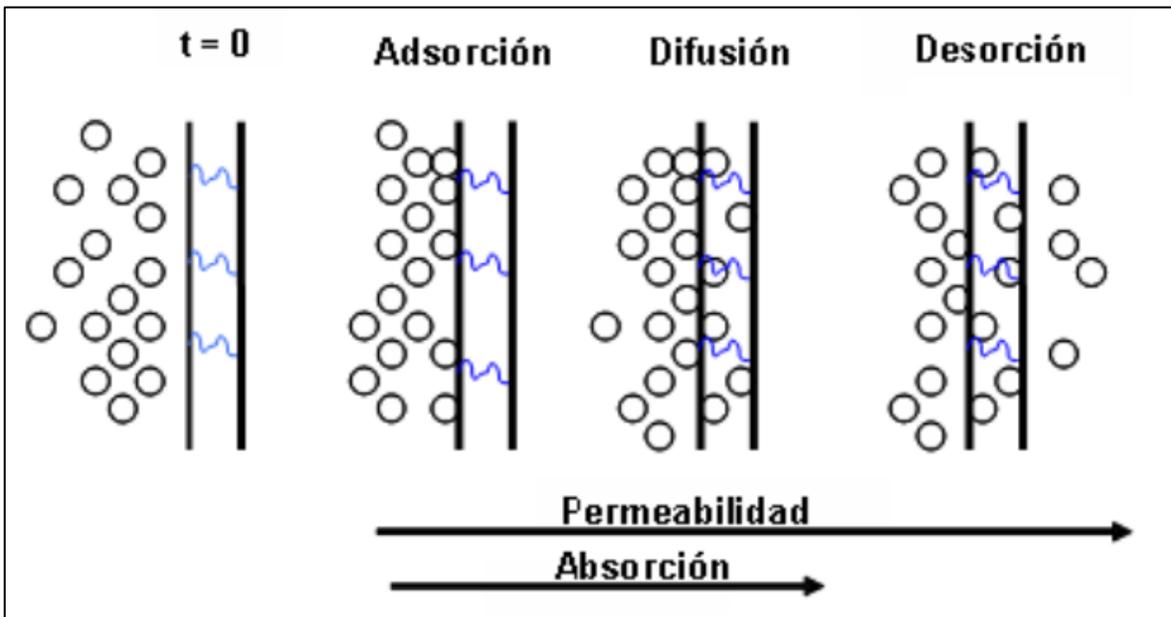


Figura 11: Etapas de la permeación [26].

La etapa de difusión es la etapa más lenta del proceso, por lo que lo controla de manera global. Esto está dado directamente por el material donde ocurre la difusión, ya que de acuerdo a su estructura puede facilitar o dificultar el paso del gas, acorde a la tortuosidad de los caminos del material, o bien, puede tener afinidad por el gas permeante, haciéndolo más soluble a este, y, por lo tanto, más permeable. Es por esto último que la permeabilidad también se define como el producto entre la constante de difusión del material y la solubilidad al gas permeante. El desempeño de un material como barrera para gases es determinado mayormente por tres factores: las propiedades del material de relleno (resistencia a la difusión del gas, razón de aspecto y fracción volumétrica); la propiedad de barrera intrínseca de la matriz polimérica; y la dispersión del relleno [27].

En la Tabla 3 se muestra la permeabilidad de los distintos polietilenos.

Tabla 3: Permeabilidad de los distintos polietilenos [12].

Polietileno	Permeabilidad al oxígeno [(ml*mm)/(m <sup>2</sup> *día*atm)]	Permeabilidad al agua [(g*mm)/(m <sup>2</sup> *día*atm)]
LDPE	180	0,45
LLDPE	50	0,38
HDPE	38	0,15

### 1.3.3.1. Propiedades que influyen en la permeabilidad

La permeabilidad de un material puede verse afectada por muchos factores y propiedades del mismo, del gas permeante o del ambiente, los cuales se describen a continuación [28]:

**Cristalinidad:** las estructuras cristalinas se tienen un menor porcentaje de volumen libre, por lo que mientras más cristalino sea el material, más impermeable será.

**Porosidad:** los poros son sitios donde las moléculas pueden ser absorbidas con mayor facilidad que en el polímero sólido. Un alto nivel de porosidad aumentará la permeabilidad del material, más aún, si los poros están conectados, se generarán canales preferentes para la difusión del gas, aumentando dramáticamente la permeabilidad del polímero.

**Humedad relativa:** la exposición a la humedad puede favorecer el proceso de permeación a través de un material. En especial en los polímeros con una alta afinidad al agua, ya que el vapor de agua acelera la difusión de gases y vapores en dichos polímeros actuando como agente plastificante incrementando la movilidad molecular y, en consecuencia, aumentando el espacio entre cadenas, facilitando la permeación de los gases.

**Estructura química:** la composición química de una matriz polimérica tiene un fuerte impacto en la difusión de pequeñas moléculas a través de la matriz. Los polímeros polares, como las poliamidas, tienen gran afinidad con moléculas polares, como el agua, esto gracias a la existencia de grupos funcionales y ramificaciones. Por lo mismo, en conjunto con el volumen libre intrínseco a una matriz polimérica, pueden tener una influencia sobre la permeabilidad del material, generando caminos favorables para las moléculas y, por consiguiente, aumentando la permeabilidad. Por el otro lado, los polímeros apolares, como el polietileno, tienen una interacción considerablemente menor.

**Orientación molecular:** cuando un polímero pasa por un proceso que cambia su orientación molecular a una preferente, el volumen libre que este genera será diferente al generado por un polímero con orientación molecular aleatoria. Si un polímero es semicristalino, la orientación puede generar mayor cristalinidad y, consecuentemente, menor volumen libre y mejores propiedades de barrera.

**Propiedades del permeante:** la afinidad con la matriz y el tamaño de la molécula afectan la difusión de esta. También dependiendo de la polaridad del permeante, puede verse afectada la adsorción, ya que a un mayor grado de interacción se favorece la permeación del gas.

**Fracción volumétrica de vacíos:** al igual que los poros, los vacíos son producto de la generación de defectos durante el procesamiento del material, aunque también pueden llegar a generarse por el uso del mismo, ya sea por estrés del material o exposición a químicos. Por lo que, a mayor fracción de vacíos, mayor será la permeabilidad.

**Temperatura:** a mayor temperatura, la movilidad de las cadenas del polímero aumenta, generando expansión térmica y una menor densidad, por lo cual, los volúmenes libres del sistema aumentan, aumentando la permeabilidad.

Adicionalmente, la presencia de nanopartículas puede alterar las propiedades de barrera del material, ralentizando la difusión, debido a que el gas permeante debe recorrer un camino más tortuoso para atravesar el material, tal como se muestra en la Figura 12.

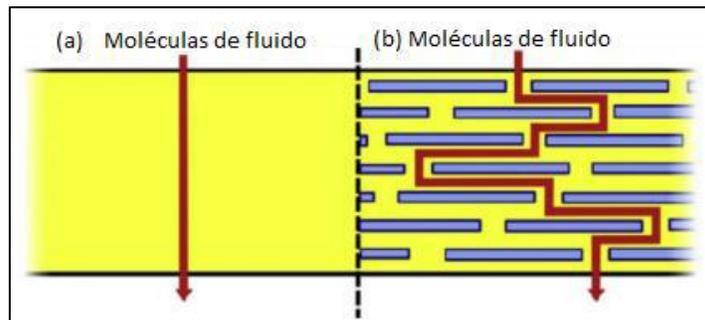


Figura 12: Efecto de aumento en tortuosidad y en camino que toma el gas en películas poliméricas [27].

### 1.3.3.2. Volúmenes libres

El volumen libre se genera a partir de los espacios vacíos que quedan entre las cadenas poliméricas debido al movimiento de ellas generado por la oscilación térmica, como se muestra en los óvalos rojos de la Figura 13. La ubicación al interior de la matriz polimérica del volumen libre no es fija, ya que cuando ocurre un cambio de temperatura, este puede cambiar de posición y tamaño.

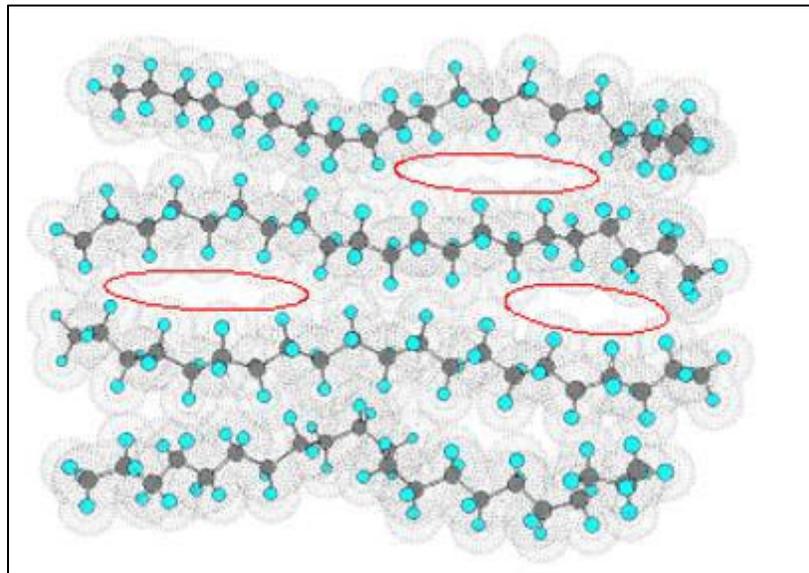


Figura 13: Esquema de volúmenes libres en cadenas poliméricas [29].

A menor tamaño y número de volúmenes libres, menor será la transmisión de un gas a través de la matriz, ya que, si el tamaño de la partícula del gas es mayor al volumen libre del material, se hará más difícil su difusión. La difusión del gas también se ve favorecida cuando las uniones intermoleculares de la matriz son más débiles, pues, en ese caso, la movilidad de las cadenas es mayor y se podría generar mayor volumen libre [29].

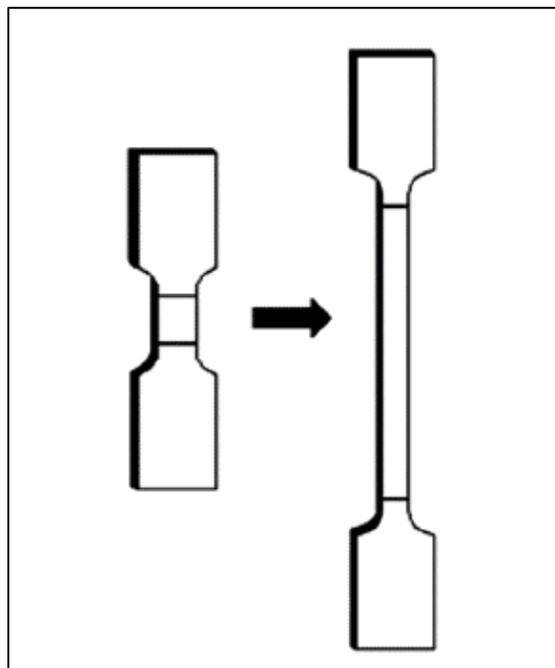
Existen dos tipos de volúmenes libres, el volumen libre estático y el dinámico. El estático es independiente del movimiento térmico de las cadenas poliméricas, mientras que el dinámico es el producto del movimiento de estas mismas.

La adsorción depende principalmente de factores termodinámicos, como son el grado de interacción membrana-gas permeante, de la temperatura crítica del gas permeante (máxima temperatura a la cual un gas puede condensar) y del número de volúmenes libres en la superficie de la matriz. En cambio, la difusión responde a parámetros cinéticos, como son el movimiento de las cadenas y el número de volúmenes libres [30].

#### *1.3.4. Propiedades mecánicas en compuestos poliméricos*

En el área de envasado de alimentos, las propiedades mecánicas del material son de mucha relevancia, ya que un material más resistente mecánicamente, puede asegurar la calidad e integridad física de un alimento.

Uno de los ensayos más comunes para medir las propiedades mecánicas de un material es el ensayo de tracción, también conocido como ensayo de esfuerzo-deformación. Este ensayo consiste en someter una probeta del material a estudiar a un esfuerzo que la deforme hasta la rotura. En la Figura 14 se muestra un esquema de las probetas antes y después de la prueba de tracción.



*Figura 12: Esquema de probetas antes y después de la prueba de tracción [31].*

Los polímeros son materiales viscoelásticos, por lo que no se deforman instantáneamente al ser sometidos a un esfuerzo externo, siendo incluso capaces hasta cierto punto de volver a su forma original. Cuando ocurre este fenómeno la deformación se denomina como elástica. En cambio, cuando se sigue aplicando esfuerzo y la deformación es de carácter permanente, se le denomina como plástica.

Las propiedades mecánicas más relevantes son el módulo de elasticidad o de Young y la deformación a la rotura. Ambas propiedades pueden ser cuantificadas a partir del gráfico de esfuerzo deformación que se obtiene a partir de la prueba de tracción. En la Figura 15 se muestra un ejemplo de una curva de un ensayo de tracción.

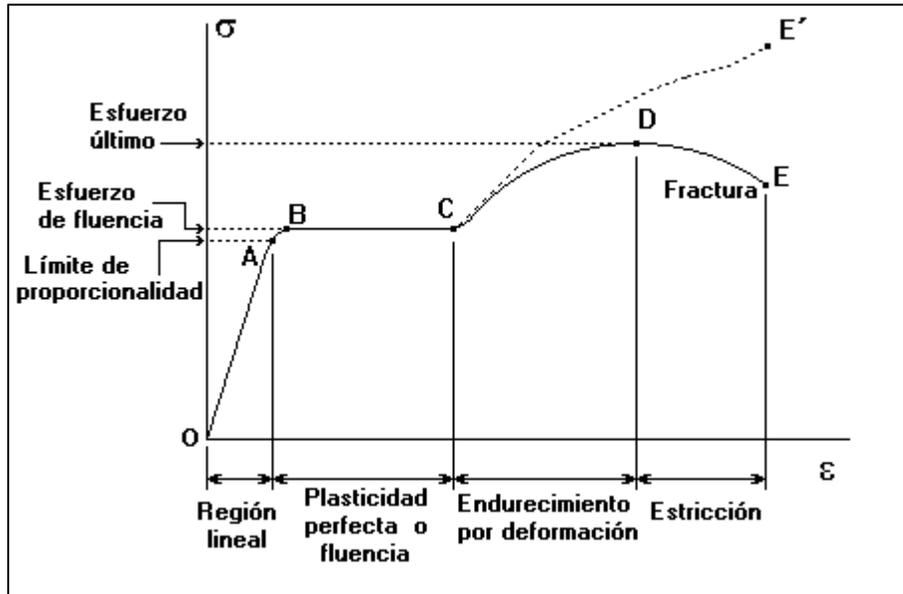


Figura 13: Ejemplo de curva esfuerzo-deformación [32].

#### 1.3.4.1. Módulo de elasticidad o de Young

El módulo de elasticidad o de Young indica la rigidez de un material, corresponde a la fuerza que se debe ejercer para deformar elásticamente un material en una unidad de longitud por unidad de área transversal y corresponde a la región lineal de la curva tracción-deformación. A mayor rigidez del material, mayor será su módulo.

El módulo de Young se representa por la constante  $E$  que se obtiene a partir de la Ecuación 1 [33].

$$\frac{F}{S} = E \cdot \left( \frac{l - l_0}{l} \right) \quad (1)$$

dónde  $F$  es la fuerza aplicada sobre el material,  $S$  es el área transversal,  $l_0$  es la longitud inicial y  $l$  es la longitud final. Despejando  $E$  de la ecuación anterior se obtiene:

$$E = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} \quad (2)$$

dónde  $\sigma_x$  es el esfuerzo aplicado y  $\varepsilon_x$  la deformación total.

#### 1.3.4.2. *Deformación a la rotura*

La deformación a la rotura corresponde a la máxima deformación que puede alcanzar un material antes de romperse. Corresponde al punto E de la figura 15. Esto se debe a que las moléculas, con el estiramiento empiezan a reordenarse, pero alcanzado este punto se produce la fractura.

Cuando se incorporan nanopartículas a una matriz polimérica, la máxima deformación que puede alcanzar el material se ve disminuida [34], pues la presencia de las nanopartículas provoca que el reordenamiento sea más restringido.

En la Tabla 4, se muestran las propiedades mecánicas de los polietilenos.

*Tabla 4: Propiedades mecánicas de los polietilenos [21].*

Tipo de polietileno	Baja densidad	Baja densidad lineal	Alta densidad
Módulo de Young [MPa]	250	300	1000
Elongación [%]	550 - 600	600 - 800	20 - 120

#### 1.4. *Antecedentes bibliográficos*

##### 1.4.1. *Nanopartículas en envases*

Una de las primeras y más estudiadas nanopartículas que se aplicaron a envasado de alimentos son las nanoarcillas, debido a su alta disponibilidad, bajo costo, procesabilidad, y excelentes propiedades mecánicas y de barrera. Las nanoarcillas son nanopartículas de silicato, minerales que se producen en un espesor de escala nanométrica. Las más usadas comúnmente y que están disponibles en el mercado incluyen la montmorillonita, bentonita, caolinita, haloisita y hectorita. Estas son ampliamente utilizadas en industrias como la automoción, envases, pinturas y recubrimientos, retardantes de llama, aeroespacial y marina.

Las nanoarcillas han sido investigadas como refuerzo para diversos polímeros, entre ellos el polietileno, el alcohol polivinílico (PVA), y el ácido poliláctico (PLA), entre otros. Uno de los estudios relevantes en este tema, corresponde al realizado por Rhim [35], donde se estudió el PLA al ser reforzado con tres tipos de nanoarcillas: Cloisita Na<sup>+</sup>, Cloisita 20A y Cloisita 30B, analizando los cambios en sus propiedades mecánicas, de barrera y antimicrobiales.

Como principales resultados obtuvo una disminución de aproximadamente un 20% en el módulo de Young, y ningún cambio significativo en la elongación a la rotura, asociado principalmente a la mala dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, lo que no permite una distribución correcta de los esfuerzos a lo largo del material.

Posteriormente, se estudió la permeación al agua de los compósitos mediante el método E 96-95 de la sociedad americana para pruebas y materiales (ASTM), en ambiente de alta humedad relativa, obteniendo un aumento en la permeabilidad de un 10% para la muestra

con Cloisita Na+, una disminución de un 10% para la que contenía Cloisita 30B y otra de un 40% para la muestra con Cloisita 20<sup>a</sup>. Esto se justificó en el carácter hidrófobo de la arcilla, y en la distribución de esta en la matriz polimérica, que dificulta el camino que deben tomar los gases para penetrar el material.

Finalmente, se estudiaron las propiedades antimicrobiales, utilizando el método de conteo de células viables, donde se evaluaron cuatro bacterias: *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimurium* y *E. coli*, no apreciándose un cambio considerable para los tres nanocompuestos al compararlos con el polímero de PLA sin él refuerzo.

Las conclusiones del trabajo plantearon que las propiedades del material se pueden mejorar para el envasado, siempre y cuando se utilice el tipo de arcilla adecuada, en la concentración óptima.

Otra de las nanopartículas más estudiadas en envases poliméricos son las nanopartículas de plata, debido a su notable carácter antimicrobial, siendo capaces de cumplir esta función de varias formas: ya sea reaccionando con los grupos tiol presentes en las enzimas de las bacterias, desactivándolas, interactuando e impidiendo la duplicación del ADN, y aumentando la permeabilidad de la pared celular, facilitando su desnaturalización.

En el campo del envasado, uno de los trabajos más actuales y mayormente referenciado es el estudio realizado por Vimala y otros [36], en el cual se estudió las características antimicrobiales del quitosano con polivinil alcohol (PVA) reforzado con nanopartículas de plata y curcumina, logrando ver que las películas con nanopartículas de plata presentaron una mayor actividad antimicrobial, donde el refuerzo con curcumina aumentó la inhibición en un 70% respecto a la muestra blanca. El estudio concluyó con las buenas propiedades antimicrobiales que presentan las nanopartículas de plata, pero haciendo más hincapié cuando estas son combinadas con un compuesto natural como la curcumina, teniendo aplicaciones para envasados y tratamiento de quemaduras y heridas.

#### 1.4.2. Compósitos poliméricos con óxido de grafeno

En la actualidad, los materiales derivados del carbono han tomado relevancia por su capacidad de modificar sus propiedades y las de las matrices en las que son agregados. Uno de los más importantes es el óxido de grafeno (GO, Graphene oxide en inglés), nanomaterial bidimensional que se obtiene a partir de la exfoliación y oxidación del grafito, y que ha generado un gran interés debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de barrera. Su estructura específica actual no es del todo conocida, pero se plantea que posee grupos hidroxilos y epoxi en su zona central y grupos carbonilos y carboxilos en los bordes [37], como se muestra en la Figura 16.

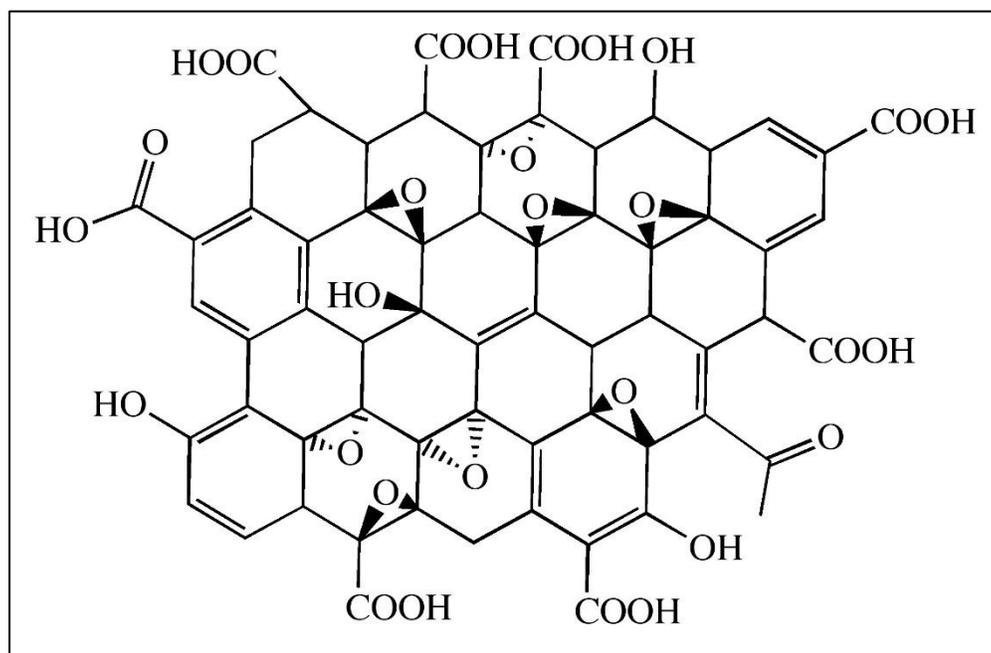


Figura 16: Estructura del óxido de grafeno [37].

La presencia de grupos funcionales con oxígeno le otorga al óxido de grafeno una carga negativa a nivel superficial y un alto grado de exfoliación, presentándose en partículas de pocas capas o incluso en monocapas cuando se le aplica sonicación, lo que permite una mejor distribución y homogeneidad al mezclarse con polímeros.

El óxido de grafeno ha mostrado notables propiedades al mezclarse con polímeros, ya sea mejorando las propiedades de barrera, mecánicas y antimicrobiales de este. Esto en gran parte se debe a su estructura laminar y a los grupos funcionales de su estructura. Uno de los estudios relevantes en el área de envasado corresponde al realizado por H. Huang [38] donde se estudió un nanocompuesto de polivinil alcohol (PVA) con óxido de grafeno (GO), analizando el nivel de dispersión del refuerzo y la permeabilidad del material al oxígeno y a la humedad.

El grafeno oxidado fue preparado utilizando el método de Hummers modificado, y mediante una variación de mezclado de fusión, se elaboró el nanocompuesto con distintos contenidos de volumen de óxido de grafeno (0, 0.18, 0.36 y 0.72 % en volumen).

Para medir la permeabilidad, se utilizó un equipo de prueba de permeabilidad, el cual se basa en diferencias de presión entre dos atmosferas separadas por el material. Los principales resultados de esta prueba se muestran en los Gráficos 3 y 4.

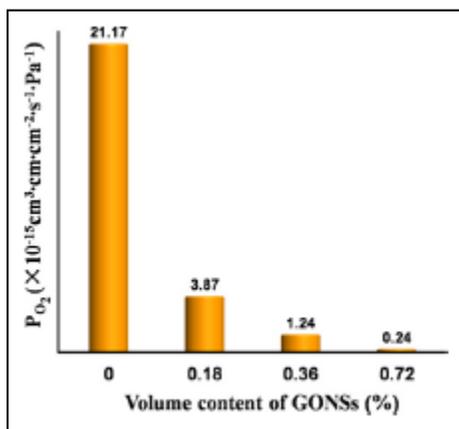


Gráfico 4: Permeabilidad al oxígeno de los nanocompuestos de PVA-GO preparados [38].

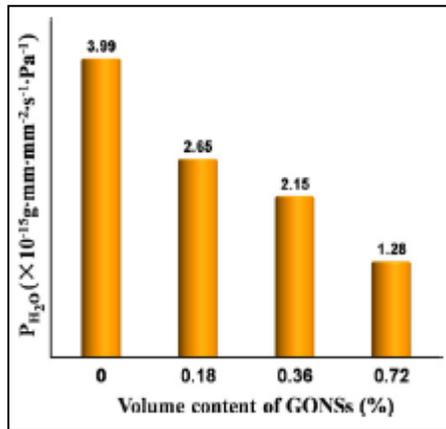


Gráfico 3: Permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos de PVA-GO preparados [38].

En el gráfico 3, se pudo notar una gran disminución de la permeabilidad al oxígeno, incluso en los porcentajes de volumen de óxido de grafeno más bajos, siendo casi nula en la película con 0.72%. Una tendencia similar se puede ver con la permeación al agua, aunque no es tan pronunciada como en el caso del oxígeno. En el contenido en volumen más alto se logró una disminución de la permeabilidad al agua de un 70%. Este resultado se asocia principalmente a dos factores, el primero es la presencia de nanoplaquetas en el film, las que dificultan el paso de los gases a través del material, y el grado de dispersión del refuerzo, que reduce los espacios vacíos de la matriz polimérica. El trabajo concluye planteando a los materiales de grafeno como una nueva vía en el desarrollo de materiales para el envasado.

En la misma área, otro estudio relevante corresponde al realizado por Han [39], donde analizó la resistencia térmica y propiedades mecánicas de nanocompuestos de quitosano con óxido de grafeno, debido a su baja toxicidad, abundancia en el medio ambiente, y carácter biodegradable.

Para preparar óxido de grafeno se utilizó el método de Hummers modificado, agregando un proceso de ultrasonido de 15 minutos. Para elaborar el compuesto, se dispersó el óxido de grafeno en 100 [ml] de agua ultra pura y se agregó quitosano con ácido acético bajo agitación y se dejó mezclar por una hora. Esta mezcla posteriormente fue depositada en una placa de vidrio, formando una lámina de 0,9 [mm]. Para quitar los restos de ácido acético, la lámina fue sumergida en una solución de hidróxido de sodio 0,1 [M] y finalmente secada a temperatura ambiente por 48 horas. Se obtuvieron láminas a concentraciones de 6%, 12% y 18% en masa, sumando la muestra blanca de quitosano puro.

Para estudiar la resistencia térmica se utilizó un analizador termogravimétrico en un rango de temperaturas de 20 y 700 [°C], con un aumento de 10 [°C/min] y en ambiente de nitrógeno, obteniéndose las curvas mostradas en el Gráfico 5:

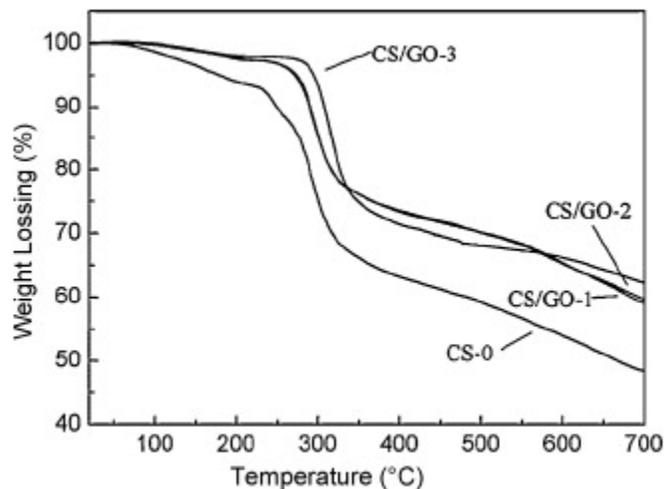


Gráfico 5: Pérdida de peso versus temperatura de las muestras [39].

Cuando la temperatura llega a los 700 [°C], la masa restante de quitosano blanco es de un 47%, valor que fue mayor en los nanocompuestos. Este resultado indicó la fuerte interacción entre el quitosano y el óxido de grafeno, debida a los grupos funcionales presentes en este último, que mejoran su interacción interfacial con la matriz polimérica. El óxido de grafeno generalmente se descompone a una temperatura de 200 [°C], debido a la descomposición de los grupos lábiles de oxígeno. En este trabajo la temperatura de descomposición fue aproximadamente de 300 [°C], lo que indica también la interacción entre el quitosano y el óxido de grafeno.

Las propiedades mecánicas fueron estudiadas en un equipo de tensión universal, a una velocidad de 5 [mm/min], con probetas de acuerdo a la normal ISO527-3, realizando cinco pruebas por muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la Gráfico 6:

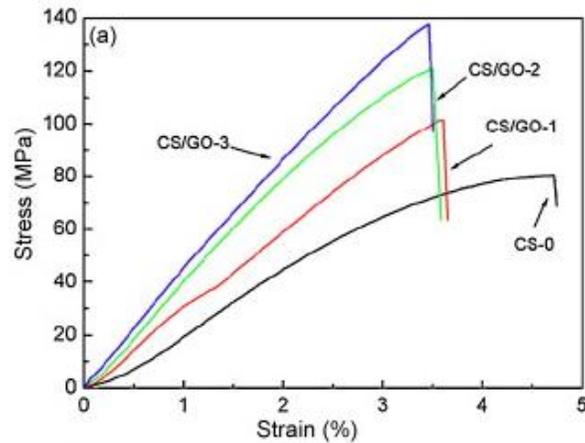


Gráfico 6: Curva esfuerzo deformación de los materiales elaborados [39].

El módulo de elasticidad, la tensión máxima y de rotura incrementó a mayor carga de óxido de grafeno, lo que dio a entender que la fuerte dependencia de la resistencia a la tracción del contenido de óxido de grafeno está probablemente relacionada con la dispersión a nivel de molecular del óxido de grafeno y la fuerte unión por puentes de hidrógeno entre el quitosano y la superficie del óxido de grafeno. Los alargamientos en la rotura de las películas compuestas decrecieron ligeramente en general en comparación con la película de quitosano puro, principalmente debido a la disminución en la cristalinidad de la matriz, que dificulta el transporte de los esfuerzos.

Como principales conclusiones se tuvo que los nanocompuestos estudiados tuvieron una estabilidad térmica y propiedades mecánicas superiores, debido a la dispersión del óxido de grafeno en la matriz de quitosano, teniendo aplicaciones prometedoras para biomateriales y envasado.

Yuan junto a otros investigadores [40], estudiaron los efectos del óxido de grafeno funcionalizado en polipropileno. El óxido de grafeno fue funcionalizado para mejorar la dispersión y la resistencia interfacial. Para ello se pre-modificó GO elaborado con el método de Hummers con p-fenilendiamina y cloruro cianúrico y luego se injertó con polipropileno incrustado con anhídrido maleico (MAPP) en disolvente. Se usó cloruro cianúrico (CC) para proporcionar más puntos reactivos entre GO y el polipropileno. En la Figura 17 se muestra un esquema resumen del proceso de funcionalización.

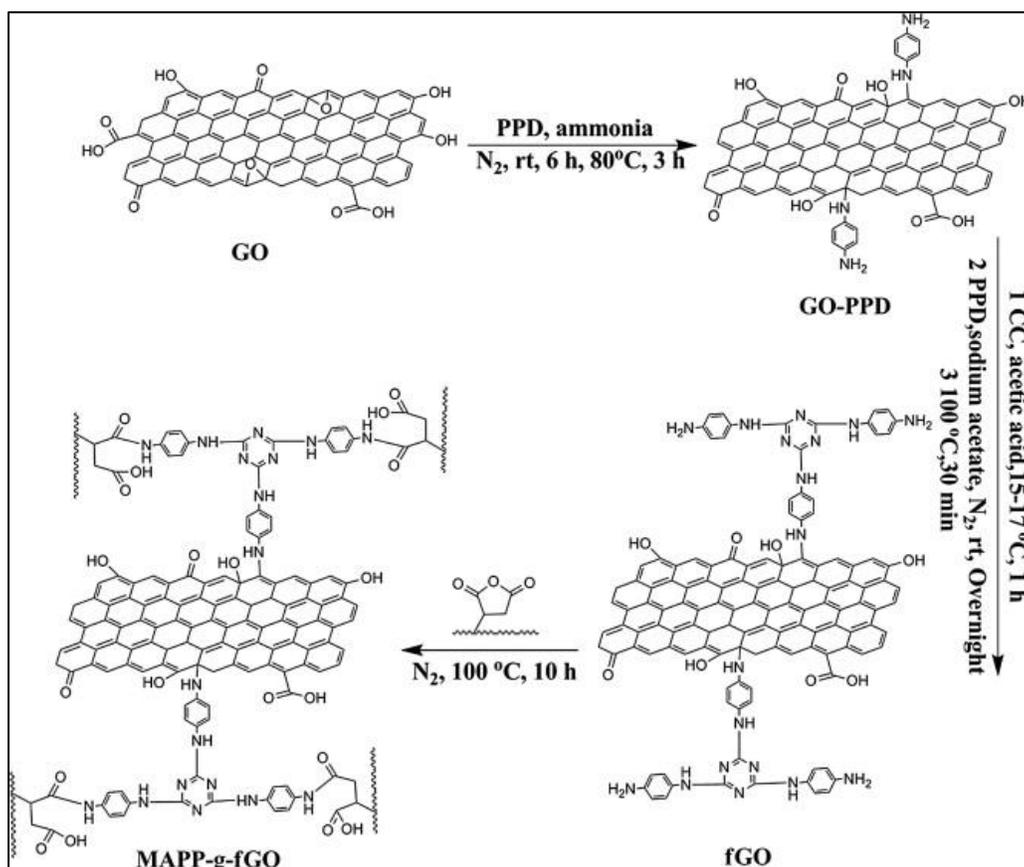


Figura 17: Esquema de funcionalización del GO [40].

Los nanocompuestos fueron preparados mediante mezclado en fundido a 180 [°C], a 60 [rpm] por 12 minutos, en concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5, y 1.0% en masa. Para el análisis termogravimétrico se utilizó un termo analizador TA Q5000IR, desde temperatura ambiente a 800 [°C], con un aumento de 10 [°C/min], en atmosfera de nitrógeno, obteniendo las curvas que se muestran en el Gráfico 7.

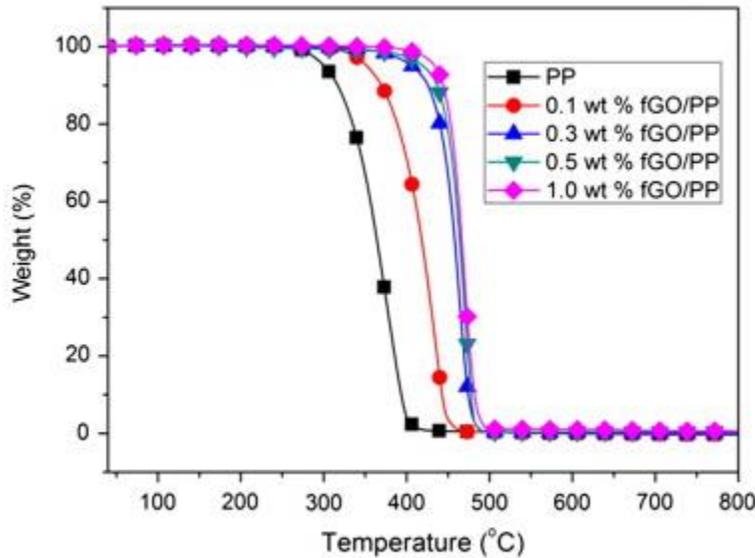


Gráfico 7: Pérdida de peso versus temperatura de las muestras de polipropileno [40].

A partir de estos se pudo notar una mejora en la estabilidad térmica en 51 [°C] para la muestra con carga de 0,1%, y de 94 [°C] en promedio para las otras. Esta mejora se debió a las fuertes interacciones interfaciales entre el óxido de grafeno funcionalizado y las cadenas del polipropileno, ya que aumentan la energía de activación de la degradación, al restringir el movimiento térmico de las cadenas. Adicionalmente el óxido de grafeno puede eliminar los macro radicales generados durante la degradación térmica del polímero, lo que retardará el proceso de degradación del polipropileno.

Los resultados de las pruebas mecánicas se muestran en la Tabla 5. El alargamiento a la rotura de los nanocompuestos disminuyó gradualmente en comparación con el del polipropileno puro. En el caso de 0,1% en peso, el alargamiento se redujo drásticamente de 120,5% a 24,7%. Sin embargo, el óxido de grafeno funcionalizado tuvo poco impacto en la resistencia a la tracción y la resistencia de los nanocompuestos fue casi idéntica a la del polipropileno puro. Este efecto se debió a la orientación de las cadenas del polímero y las láminas de óxido de grafeno con respecto a la dirección de acción de la fuerza durante la deformación, que provocó la inhibición entre ellas, dejando sin alteración la resistencia a la tracción de los nanocompuestos.

Tabla 5: Propiedades mecánicas de los nanocompuestos preparados [40].

Sample	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Storage modulus at -30 °C (MPa)	Heat distortion temperature (°C)
PP	120.5 ± 5.4	34.0 ± 0.8	3906	85
0.1 wt% fGO/PP	24.7 ± 2.3	34.3 ± 0.2	4167	89
0.3 wt% fGO/PP	16.7 ± 0.7	34.2 ± 0.2	4414	88
0.5 wt% fGO/PP	12.7 ± 0.7	34.6 ± 0.9	4510	96
1.0 wt% fGO/PP	10.0 ± 0.5	34.0 ± 0.4	3624	92

Otro estudio en el área de envasado corresponde al realizado por S. Liu [41], donde se investiga la actividad antimicrobial sobre la E. coli para cuatro materiales de óxido de grafeno puros: grafito, grafito oxidado, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. La bacteria fue incubada en los cuatro materiales bajo las mismas condiciones de temperatura y concentración durante un periodo de dos horas. Posteriormente se midió la cantidad de colonias de la bacteria. En el Gráfico 8 se puede ver la pérdida de viabilidad de la bacteria según cada material.

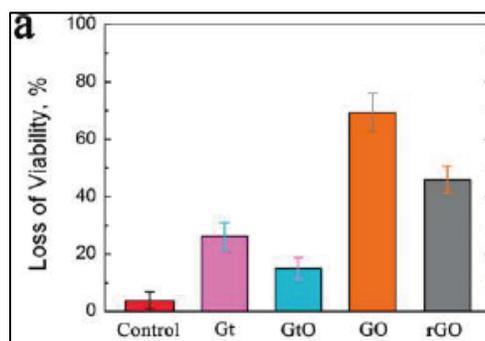


Gráfico 8: Pérdida de viabilidad de los GO preparados [41].

También se compararon los dos tipos de grafeno al dejar incubar la bacteria por más horas. Los resultados se muestran en Gráfico 9:

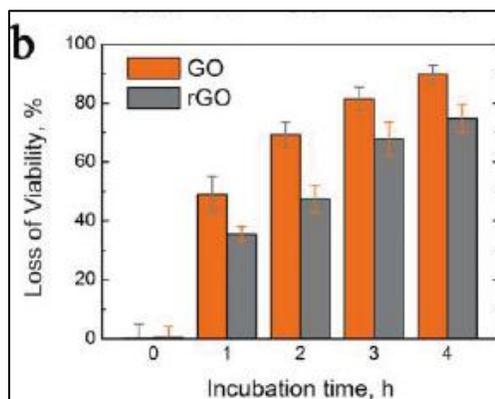


Gráfico 9: Pérdida de viabilidad versus tiempo de incubación para GO y GO reducido [41].

Los resultados muestran que todos los materiales reducen la actividad microbiana de la *E. coli*, destacando el grafeno oxidado por sobre los demás, ya que fue capaz de disminuir la viabilidad de la bacteria casi un 70%. Al comparar los dos tipos de grafeno, también se tiene un mejor rendimiento por parte del grafeno oxidado, ya que en cuatro horas fue capaz de reducir la viabilidad cerca de un 90%. Este comportamiento del grafeno oxidado se debe a que al tener contacto con las células bacteriales, este aplasta y rompe las membranas celulares, provocando la pérdida de la integridad de la célula. Adicionalmente, los cuatro materiales presentan actividad antimicrobiana debido a que provocan un estrés por oxidación en la membrana celular, lo que la degrada hasta que pierde su función.

#### 1.4.3. Compósitos de óxido de grafeno con polietileno de baja densidad

Si bien el óxido de grafeno es uno de los materiales de mayor interés en la elaboración de compósitos poliméricos, existen estudios limitados sobre el en nanocompósitos con polietileno de baja densidad, donde los más relevantes y mayormente citados se presentan a continuación.

El primero a mencionar corresponde al estudio de Zhang [42], que es uno de los más recientes, siendo realizado el año 2016, en el cual investigó los efectos del grafeno sin oxidar en polietileno, utilizando un catalizador Ziegler-Natta soportado por grafeno y cloruro de magnesio. La metodología para preparar el grafeno soportador fue mediante el método de co-aglomeración.

Entre los puntos analizados, se encuentran las propiedades mecánicas, cuyos resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Propiedades mecánicas de nanocompuestos de polietileno con grafeno [60].

	G content (wt%)	Tensile strength (MPa)	Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PE	–	22.5 ± 1	480 ± 20	690 ± 50
PE/G nanocomposites	0.09	23.6 ± 1	520 ± 20	1100 ± 80
	0.17	26.2 ± 1	520 ± 20	1000 ± 80
	0.34	25.7 ± 1	570 ± 20	800 ± 50
	0.41	26.9 ± 1	580 ± 20	850 ± 50
	0.53	29.8 ± 1	630 ± 30	700 ± 40

A partir de estos resultados se pudo notar una mejora significativa en la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad, llegando a un aumento de 32% y 31% respectivamente. Sin embargo, la elongación a la rotura registró un aumento en la muestra con 0,09% de concentración, pero que empezó a disminuir hasta llegar al mismo valor que el polietileno blanco. El comportamiento con la resistencia la tracción y el módulo fue asociado al grado de dispersión del refuerzo en la matriz polimérica, ya que se reduce el movimiento de las cadenas poliméricas. El efecto nulo en la elongación a la rotura fue asociado a un posible efecto positivo en la cristalinidad por parte del grafeno, que disminuyó al aumentar la concentración.

El mismo autor también investigó los efectos de óxido de grafeno, pero soportando un catalizador de oxitricloruro de vanadio para la reacción de polimerización con polietileno [43].

El óxido de grafeno fue obtenido mediante el método de Hummers modificado y el catalizador fue agregado mediante goteo a un flujo de [1 ml/min], en solución de n-hexano. La solución obtenida fue agitada durante una hora, luego calentada a 60 [°C] durante 5 horas y finalmente filtrada y secada en vacío.

Para medir la estabilidad térmica se utilizó un equipo de TA instruments, modelo SDTQ600, donde fueron analizadas las muestras con concentración de 0,5%, 1% y 1,7% en masa. Se utilizaron muestras de 7,5 [mg] a un aumento de temperatura de 10 [°C/min] en atmosfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en el Gráfico 10.

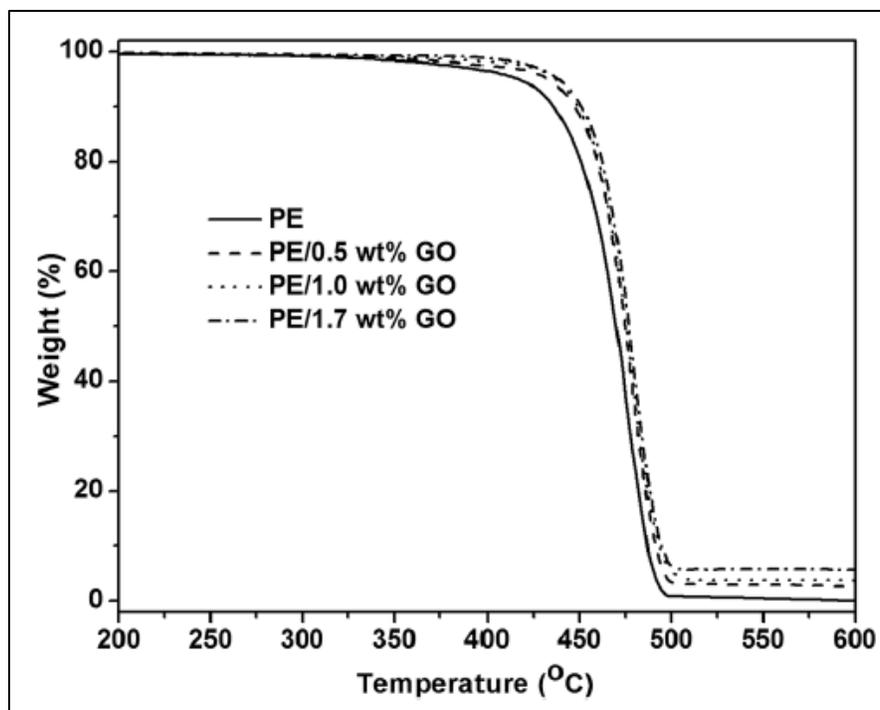


Gráfico 10: Pérdida de masa versus temperatura de nanocompuestos de polietileno con GO en atmósfera de nitrógeno [43].

La mejora en la estabilidad térmica del polietileno en presencia de óxido de grafeno fue atribuida en parte a la alta dispersión de GO, que puede actuar como un aislante entre la fuente de calor y la superficie del polímero donde se produce la combustión. Además, las capas de óxido de grafeno pueden haber dificultado la difusión de productos de la descomposición volátil dentro de los nanocompuestos, promoviendo la formación de carbonilla.

Las propiedades mecánicas fueron medidas para la muestra con una concentración de óxido de grafeno de 0,7% en masa, sin embargo, no se especificó el equipo utilizado, la norma, ni la velocidad de estiramiento. Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Propiedades mecánicas de nanocompuesto de polietileno con GO al 0,7% en peso [43].

Sample	Tensile strength (MPa)	Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PE	24.5	670 ± 15	620 ± 50
PE/0.7 wt% GO	27.5	690 ± 15	750 ± 50

A partir de los resultados, se notó una leve mejoría en todas las propiedades al compararse con la muestra blanca. Estos resultados fueron atribuidos a la dispersión de las nanopartículas de óxido de grafeno en el material y a la fuerte adhesión interfacial con la matriz.

Otro estudio relevante sobre óxido de grafeno y polietileno fue el realizado por Park junto a otros investigadores [44], donde vieron los efectos de un óxido de grafeno funcionalizado en distintos tipos de polietileno.

El óxido de grafeno utilizado fue preparado mediante el método de Hummers modificado, agregando un proceso de sonicado en solución de agua desionizada durante una hora. Tras este proceso, la solución fue centrifugada a 1500 [rpm] por 10 minutos y liofilizada para extraer la humedad del óxido de grafeno.

El proceso de funcionalización consistió en agregar covalentemente cadenas de alquilo y restos de bencilo.

Los nanocompuestos de óxido de grafeno fueron preparados por mezcla de disolventes con tres muestras de óxido de grafeno, GO, GO funcionalizado (FGO) y GO reducido térmicamente (TRGO) a 210 [°C] por 1 hora y tres muestras de polietileno, de alta densidad (PEA), de baja densidad lineal (LLDPE) y oxidado (OPE). El grafeno se dispersó en PE usando 1,2-diclorobenceno (DCB). Se agregaron hasta 50 mg de grafeno a 10 ml de DCB y se agitó durante 48 ha temperatura ambiente. Luego se añadió aproximadamente 1,0 [g] de polietileno, y la mezcla se calentó en un baño de aceite a 130 [°C] durante al menos 2 horas. A continuación, las mezclas de GO-PE en DCB se moldearon sobre placas de vidrio, formando películas compuestas con concentraciones de 1,0, 3,0 y 5,0% en masa. La eliminación del disolvente continuó durante al menos 48 horas a temperatura ambiente y otras 72 horas en un horno de vacío (24°C, 5 [mbar]). Estas películas fueron recocidas a 210 [°C] en un horno durante 1 hora. Algunas muestras se trataron con diferentes tiempos de reducción térmica, recocidas durante 0, 5 y 30 min.

Se estudiaron las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, cuyos resultados se muestran en los Gráficos 11, 12, 13 y 14.

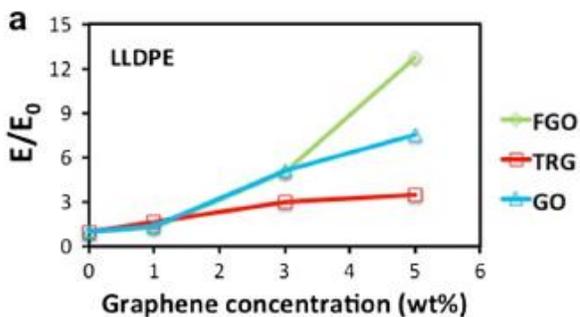


Gráfico 11: Módulo de Young normalizado de nanocompuestos con LLDPE [44].

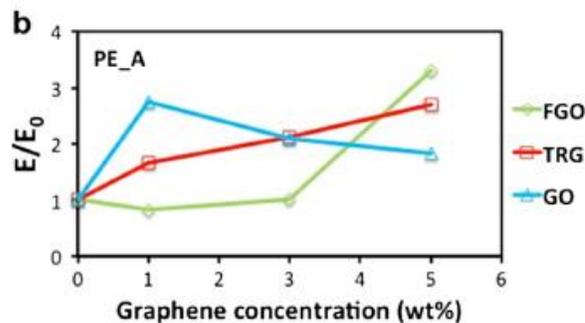


Gráfico 12: Módulo de Young normalizado para nanocompuestos con PE de alta densidad [44].

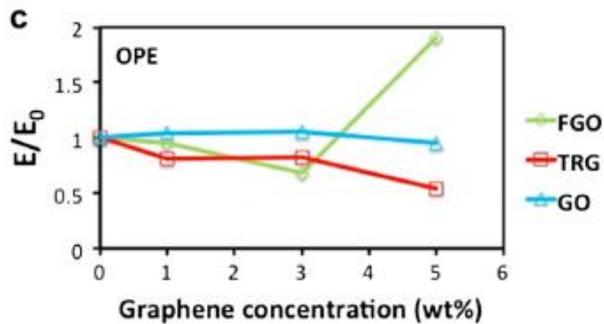


Gráfico 13: Módulo de Young normalizado para nanocompuestos con PE de alta oxidación [44].

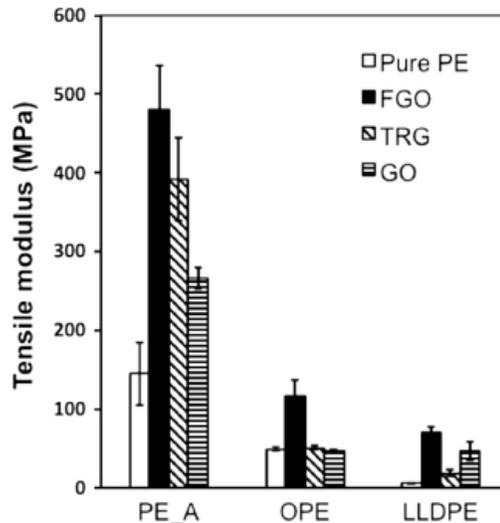


Gráfico 14: Módulo de Young de nanocompuestos con GO al 5% en masa [44].

A partir de estos resultados se pudo notar que las propiedades mecánicas de los polímeros de PE mejoraron mediante la dispersión de óxido de grafeno. Los módulos de elasticidad mejoraron significativamente al mezclarse con FGO en todos los tipos de polietileno. El TRG y GO mostraron un menor aumento en todos los PE e incluso una leve disminución del módulo con OPE. Los compuestos de GO-LLDPE y GO-PE\_A mostraron un aumento general uniforme de acuerdo con la composición de GO.

Particularmente, el GO no mostró ningún aumento consistente en los módulos de tracción normalizados (Gráficos 11, 12 y 13), debido a la escasa dispersión en el polietileno causada por la hidrofiliidad significativa del GO no funcionalizado.

El estudio concluyó con los buenos efectos del óxido de grafeno funcionalizado, que fue capaz de aumentar en 12 veces el módulo de elasticidad en polietileno lineal de baja densidad, y 3 veces en polietileno de alta densidad.

#### 1.4.4. Envasado activo y polietileno

El polietileno ha sido estudiado como matriz para envases activos en sus distintos tipos y con una gran cantidad de aditivos, mostrando gran compatibilidad y funcionamiento con ellos.

#### 1.4.4.1. *Absorbedores de oxígeno*

Uno de los absorbedores de oxígeno más utilizado es el hierro y sus óxidos, debido a su accesibilidad y no toxicidad, siendo capaces de reaccionar con el oxígeno y la humedad del ambiente, generando hidróxido de fierro III, como se muestra en la Figura 18.

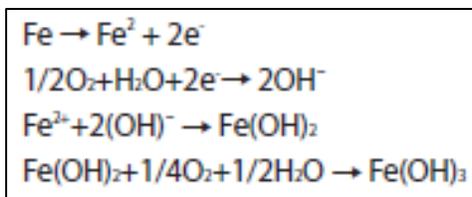


Figura 18: Mecanismo de acción del hierro para absorber agua [17]

Existen varios estudios sobre compósitos de polietileno con hierro, entre los cuales destacan los siguientes:

Gomes y otros [45], que estudiaron los efectos de envases multilaminares que contenían PET, aluminio y polietileno lineal de baja densidad reforzado con partículas de hierro comerciales (ABS<sub>2</sub>RB®), en queso relleno, obteniendo como principal beneficio una reducción del 95% de la concentración de oxígeno al cabo de 15 días de envasado respecto su envase estándar debido al mecanismo anteriormente mencionado, teniendo como consecuencia un aumento de un 50% del contenido de vitamina c y una conservación de la calidad organoléptica y fisicoquímica del alimento.

Sängerlaub junto a otros [46], también investigaron un envase multilaminar con polietileno de baja densidad, pero con otro hierro comercial, SHELFPLUS®, y estudiaron sus efectos en pan con embutidos de carne, obteniendo una reducción en el cambio de color de un 22% y una reducción de cuatro veces en la cantidad de lípidos oxidados, después de trecientos días, debido a la disminución de la concentración de oxígeno causada por el hierro.

En el 2011 Matche junto a otros investigadores [47], estudiaron películas de polietileno de baja densidad lineal reforzado con tres tipos de absorbedores de oxígeno: ácido ascórbico, zinc y polvos de hierro, en rebanas de pan, obteniendo una disminución del módulo de elasticidad de un 5% respecto a su muestra blanca de polietileno de baja densidad lineal, debido a la reducción de la cristalinidad de la matriz causada por los refuerzos. También registró una reducción de su permeabilidad al vapor de agua en un 10%, y al oxígeno de un 20%, debido a la distribución y tortuosidad provocada por los absorbedores. Finalmente, también se notó un retardo en la actividad microbial de 2 a 5 días y un aumento en la aceptación sensorial de 2 a 6 días, debido a la baja presencia de oxígeno, que retrasa el crecimiento de microorganismo y los procesos de oxidación.

#### 1.4.4.2. *Absorbedores de humedad*

El contenido de vapor de agua en los envases proviene de en gran parte de dos fuentes, la primera es la humedad del ambiente al momento de sellar el envase, y la otra es la transpiración de algunos alimentos, que liberan vapor de agua y puede condensarse en la superficie contenedora. Para prevenir esto, regularmente se utilizan agentes desecantes o higroscópicos

como lo son las arcillas, el cloruro de sodio, el óxido de calcio, y gel de sílica que, gracias a su gran número de concavidades y su baja humedad de equilibrio, pueden absorber agua en ambientes de alta humedad relativa [48].

Entre los estudios de absorbedores de humedad, destacan los realizados por Rux, que investigó dos materiales mezclándolos con polietileno. El primero fue un material multilaminar formado dos capas de polietileno y otra de un ionómero higroscópico de cloruro de sodio, ubicando esta última entre las dos láminas del polímero, para posteriormente envasar tomates y fresas. Con este material consiguió mantener la humedad relativa por niveles bajo un 93% durante 6 días a distintas temperaturas, absorbiendo en total 4,1 gramos de vapor de agua [49].

El segundo material que Rux estudio fue otro multilaminar, pero conformado por polipropileno, un regulador de humedad, y polietileno [50]. El regulador de humedad estaba compuesto por un 80% de Entira™ (resina altamente higroscópica), y un 20 % de una mezcla de cloruro de sodio y polietileno al 60%. Con este material se envasaron distintos tipos de hongos a diferentes humedades relativas (100, 96, 86 y 76%), logrando absorber un 100% más de agua que su par sin cloruro de sodio en 16 días a 13 [°C], teniendo como consecuencia una mejor apariencia del color, y un menor índice de decaimiento. Esto se asoció directamente a las propiedades higroscópicas de la resina y el cloruro de sodio, teniendo este último el mayor impacto.

#### 1.4.4.3. *Absorbedores de etileno*

Varios investigadores han estudiado los efectos en el polietileno de baja densidad al reforzarlo con nanopartículas de plata, dióxido de titanio y caolinita, entre ellos está Wang [51], que en el año 2011 estudió este material, con una concentración de 30% de nano polvos (nano-ag 35%, nano-TiO<sub>2</sub> 40% y caolinita 25%), 56% de polietileno, 10% de reactivos de enlace cruzado de silano y 4% de cera líquida ,envasando arrayán, logrando una reducción del 49,6% y el 25,9% en el índice de respiración y la producción de etileno respectivamente, en un lapso de 8 días a 1 [°C]. Este resultado se justificó en gran parte por el dióxido de titanio, que es capaz de descomponer el etileno en agua y dióxido de carbono, lo que disminuye la frecuencia de la respiración de las frutas.

En el mismo campo Li junto a otros investigadores [52], envasaron jujube con una mezcla de nano polvos (nano-ag 35%, nano-TiO<sub>2</sub> 40%, caolinita 25%), polietileno y reactivos de enlace cruzado, en porcentajes de 30%, 56% y 14% respectivamente, logrando una prevención del suavizamiento, una pérdida de peso del 0,5%, y un índice de pardeamiento de 0,6, lo que se traduce en una reducción del 40% y 15% en estos últimos puntos respectivamente. Esto se debió a la reducción de un 25% en la concentración de etileno, provocada en gran parte por el dióxido de titanio, que tuvo los mismos efectos que en el estudio de Wang.

Hu en el año 2011, investigó el mismo material que Li, a las mismas concentraciones, pero reemplazando la caolinita por montmorillonita (mineral que también pertenece al grupo de los silicatos), usando este material para envasar kiwi [53]. Como principales resultados obtuvo una disminución de la concentración de etileno de un 57,4%, y una reducción en la

permeabilidad al agua y al oxígeno, de un 20% y 35% respectivamente. La reducción de la concentración de etileno se asoció al dióxido de titanio, por el comportamiento antes mencionado, y la reducción en la permeabilidad fue debido a la acción de la montmorillonita y su nivel de exfoliación, que permite una mayor dispersión e interacción con la matriz polimérica, lo que provoca un mayor grado de tortuosidad en los caminos que toman los gases.

Otro material comúnmente utilizado para absorber el etileno es la zeolita, que debido a su estructura porosa tridimensional, le permite absorber una gran variedad de gases [48], lo que lo ha llevado a ser actualmente utilizado de forma comercial para varios envases activos. Esturk junto a otros investigadores [54], estudiaron películas de polietileno de baja densidad, reforzadas con zeolita y otros minerales en base a aluminio y silicato en un 8% de masa, en el envasado de floretes de brócoli obteniendo una disminución de la permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono de un 25%, debido a la zeolita y a su permeabilidad selectiva de gases, por medio de su porosa estructura cristalina. También obtuvo una reducción de la concentración de etileno de aproximadamente un 99%, lo que provocó una extensión en la duración de hasta 20 días, a 4 [°C], debido a la capacidad absorbente de la zeolita.

#### *1.4.4.4. Liberadores de antioxidantes*

En el año 2007, Torres-Arreola junto a otros investigadores [55], estudiaron los efectos en el envasado de pescado de una película compuesta de polietileno de baja densidad, mezclado con el antioxidante butil hidroxitolueno (BHT), a una concentración de 4% en masa, logrando una reducción en la oxidación de lípidos de un 30%, lo que se tradujo en un menor daño en los tejidos y una mantención de la frescura. Este comportamiento se debió a la naturaleza de los hidroperóxidos de oxidarse preferentemente por sobre los ácidos grasos de la carne.

Otro antioxidante, el  $\alpha$ -Tocopherol fue investigado como refuerzo para polietileno de baja densidad por Graciano-Verdugo en el año 2010 [56], envasando aceite de maíz, mejorando notablemente la estabilidad oxidativa, lo que se tradujo en un menor contenido de hexanal, que es producto de la oxidación del aceite, llegando un 30% del contenido de la muestra sin el antioxidante. Este comportamiento se debe a la capacidad antioxidante del  $\alpha$ -Tocopherol de donar sus hidrógenos fenólicos a los radicales libres, transformándose en tocoferol, sin actividad antioxidante.

Así mismo, el ácido cítrico, que también es conocido por su carácter antioxidante, fue investigado por Vargas-Junior en el año 2014 [57], el cual lo utilizó para reforzar polietileno de baja densidad lineal en diferentes concentraciones (10%, 20%, 30%, 40% y 50%) para envasar carne de vacuno sellada al vacío, obteniendo una disminución en los niveles de oxidación de un 80%, debido al efecto antioxidante del ácido cítrico, pero también una reducción de su módulo de elasticidad de hasta un 50% y un 90% para su elongación a la rotura, debido a la incompatibilidad con la matriz polimérica.

Además de los antioxidantes anteriormente expuestos, también se han utilizado sustancias naturales para reforzar polietileno, como lo son el extracto de té verde, de orégano, y de romero, para los cuales se han obtenido resultados similares, consiguiendo una mejora en la estabilidad de la oxidación [58][59][60].

#### 1.4.4.5. Envases antimicrobiales

Una de las sustancias más utilizadas con el polietileno para prevenir el crecimiento de bacterias en los alimentos, es la nisina, antibiótico ampliamente utilizado como bioconservante en la industria de quesos y la carne, debido a su gran efectividad contra bacterias gram positivas. El mecanismo por el cual la nisina actúa contra los microorganismos es su interacción con un precursor del peptidoglicano denominado Lípido II, con la subsiguiente formación de poros en la membrana citoplasmática, los cuales afectan el estado energético de la célula y disipación de la fuerza motriz de protones, alterando los procesos dependientes del gradiente de pH y del potencial eléctrico, reduciendo su viabilidad.

Debido a esto, Mauriello junto a otros investigadores [61] en el año 2005, estudiaron la actividad antimicrobial de una película de polietileno de baja densidad con nisina contra la bacteria *M. Leteus*, en leche cruda, pasteurizada e inoculada, reduciendo el volumen de microorganismos en hasta un 95%, debido a la acción de la nisina por el mecanismo antes mencionado, y que se vio favorecido por los bajos niveles de ph y alta temperatura.

Así también, Neetoo [62] en el año 2008, estudió un revestimiento de nisina en polietileno de baja densidad a concentraciones de 500 y 2000 [IU/cm<sup>2</sup>] para notar su actuar frente a la bacteria *L. monocytigenes* presente en carnes. Como resultados más relevantes estuvo una reducción del volumen de colonias de un 99% para las muestras con 2000[IU/cm<sup>2</sup>] de nisina a los 50 días de almacenamiento a 4 [°C].

Por todo lo anterior mostrado, es que se decide realizar el estudio en polietileno de baja densidad, debido a su gran compatibilidad, procesabilidad y accesibilidad, en conjunto con el óxido de grafeno, gracias a sus notables propiedades para el envasado, y compatibilidad con diversas matrices poliméricas.

## 2. Objetivos

### 2.1. *General*

Desarrollar un compósito a partir de polietileno y grafeno oxidado, con propiedades antimicrobiales y de barrera al oxígeno y humedad, para un potencial envasado activo de frutas.

### 2.2. *Específicos*

- Obtener nanocompuestos de PE con GO con buena dispersión utilizando GO con diferentes grados de oxidación y pretratamiento.
- Estudiar el efecto de la adición de diferentes porcentajes de GO sobre una matriz de PE sobre las propiedades mecánicas de tracción, de resistencia térmica, antimicrobiales, de barrera al oxígeno y humedad.
- Relacionar las propiedades con el tipo de GO

## 3. Metodología

### 3.1. *Materiales*

El polvo de grafito extra puro (de tamaño de partícula menor a 50 micrones), el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con pureza del 98,08%, el permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) con pureza del 99%, ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) en concentración 32% y el nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) con pureza del 99,5% fueron obtenidos de la empresa Merck (Alemania). El polietileno lineal de baja densidad fue proporcionado por Ipiranga petroquímica

Los instrumentos utilizados para la elaboración de los óxidos de grafeno como balanzas, agitadores, vasos precipitados, placas petri, pinzas metálicas, y pie de metro, fueron proporcionado por el laboratorio de ingeniería de polímeros de la facultad de ciencias físicas y matemáticas de la Universidad de Chile, ubicado en Beauchef 851, Santiago.

### 3.2. *Métodos*

#### 3.2.1. *Síntesis de grafeno oxidado*

Se elaboraron 3 tipos de óxido de grafeno, con diferentes grados de exfoliación: sin sonicado de baja oxidación, sonicado de baja oxidación, y sonicado de alta oxidación. Estos se diferencian en su grado de exfoliación de sus láminas y nivel de oxidación. El procedimiento para su obtención se detalla a continuación.

##### 3.2.1.1. *Óxido de grafeno sin sonicado de baja oxidación*

Este es obtenido mediante el proceso de oxidación en solución utilizando el método de Hummers-Offeman [63], el cual consiste en una oxidación de grafito con  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{NaNO}_3$  en ácido sulfúrico concentrado.

Esta oxidación se realiza usando 250 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 37% concentrado por 10 g de grafito como medio de dispersión. A la dispersión agitada a temperatura ambiente de 23 [°C] se le adiciona 5 g de  $\text{NaNO}_3$  y 30 min después de agitación es enfriada a 0 [°C] usando un baño de hielo. Después 30 g de  $\text{KMnO}_4$  es adicionado durante 4 h. Cuando la adición es completada, la dispersión resultante es agitada a temperatura ambiente de 23 [°C] por 1.5 h, manteniendo el baño con hielo. La reacción es terminada vertiendo la dispersión dentro de 0.5 [L] de agua y adicionando 400 [ml] de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5% peso) para eliminar el exceso de  $\text{KMnO}_4$ . El óxido de grafeno se separa por filtración y se lava con  $\text{HCl}$  acuoso y subsecuentemente es filtrado con agua destilada.

Finalmente, el filtrado es sometido a dos procesos de secado en vacío, el primero a 60 [°C] durante 12 horas, y el segundo a 110 [°C] por 5 horas. Para efectos de nomenclatura, esta muestra se referirá como “GO sin sonicado”

##### 3.2.1.2. *Óxido de grafeno sonicado de baja oxidación*

Este se obtiene de igual forma que el primero, pero agregando un proceso de sonicación tras la filtración con agua destilada. Para ello, el filtrado de óxido de grafeno es dispersado en

agua destilada a una concentración de 500 mg/L, posteriormente se le aplica sonicado en un sonicador de cañon Vibra Cell de la marca Sonics a una amplitud de 40% por una hora.

Esta solución se deja en reposo por aproximadamente 4 días, hasta que el óxido de grafeno decante en su mayoría, luego se extrae el sobrenadante, se congela durante 24 horas y se somete a un proceso de liofilización para extraer el contenido de agua, el cual se realiza en un liofilizador Alpha 1-2 LD plus a una presión de vacío de 0.05 [mbar], y una temperatura de -56 [°C]. Para efectos de nomenclatura, esta muestra se referirá como “GO sonicado”

### 3.2.1.3. *Óxido de grafeno sonicado de alta oxidación*

Este se obtiene a partir de una variación del método de Hummers-Offeman. Tras la adición del permanganato, se retira el vaso del baño de hielo y se traspassa a una placa calefactora con agitación. La mezcla es agitada por 30 minutos a 50 °C. En esta etapa se lleva a cabo la reacción principal de oxidación del grafito.

Transcurrida esto, la mezcla se traspassa lentamente a un vaso de precipitado de 2 L con 500 ml de agua destilada. Durante este proceso el vaso de 2 L se debe mantener agitado vigorosamente para permitir una buena disipación del calor generado. La mezcla se agita por 30 minutos a 95 °C asistido por una placa calefactora. En esta etapa se produce la hidratación y una reacción secundaria de oxidación del óxido de grafeno.

Luego a la reacción se le adiciona lentamente los 400 ml de peróxido de hidrógeno para remover el exceso de permanganato sin reaccionar. La nueva mezcla se deja agitar por 1 hora a 60 °C. Finalizada la agitación se deja la solución en reposo por una noche para sedimentar el óxido de grafeno que posteriormente pasara a la etapa de purificación y secado del método descrita anteriormente. Para efectos de nomenclatura, esta muestra se referirá como “GO de alta oxidación”

Para finalizar, se aplica el mismo proceso de sonicado descrito en el punto 3.2.1.2. Para todos los procesos de síntesis, se obtienen aproximadamente 15 [g] de óxido de grafeno.

### 3.2.2. *Nanocompósitos de polietileno con grafeno oxidado*

Los compósitos fueron elaborados mediante mezclado de fusión en un mezclador discontinuo Brabender® Plasti Corder de doble tornillo (capacidad 40cm<sup>3</sup>), donde los añadieron todos los componentes en la cámara mientras los tornillos se agitaban mecánicamente a 10 [rpm], durante 2 minutos. Tras esto, empieza el proceso de mezclado con una agitación de 110 [rpm], durante 8 minutos. Todo esta etapa de mezclado se lleva a cabo a 170 [°C].

Terminado este proceso, el material fundido es retirado y prensado en frio, para posteriormente ser cortado en pellets de aproximadamente 0,2x0,2 [mm]. Estos pelets fueron prensados en fundido en una prensa hidráulica HP con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de enfriamiento por agua. La mezcla es fundida a 170°C, con un pre contacto de 4 minutos y prensado a 5000 [kPa] por 4 minutos más, en un molde de acero con un espesor ~0,1 [mm] para ensayos de permeabilidad y otro de 1 [mm] para ensayos de tracción.

### 3.2.3. Caracterización

Para la caracterización y estudio de las propiedades de los nanocompuestos poliméricos preparados se requirieron diversos ensayos que a continuación son descritos.

#### 3.2.3.1. *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 x20.

Las imágenes fueron procesadas en el programa computacional “Image J”, aplicando un filtro binario en las imágenes, y posteriormente se utilizó la función “Análisis de partículas” del programa.

#### 3.2.3.2. *Permeabilidad al oxígeno*

Este parámetro fue medido utilizando un equipo de permeabilidad de gases Lyssy modelo L100-5000.

Para ello, láminas de 10x10x0,01 [cm] de los materiales elaborados fueron colocadas en sus cámaras, aplicándoles grasa de vacío en sus bordes. Luego la cámara fue sellada y se le aplicó vacío durante dos horas.

Terminado este proceso, se inicia una prueba estándar del equipo, aplicando un flujo de oxígeno de 10 [ml/min]. A partir de la diferencia de presión entre las cámaras que divide el filme, el equipo entrega un valor estimado de la permeabilidad.

#### 3.2.3.3. *Permeabilidad al vapor de agua*

La permeabilidad al vapor de agua de los compuestos elaborados fue medida con el método del “Vaso Seco” (Dry Cup Method [64]). Éste consiste en cubrir un recipiente sellado herméticamente con una película del material en estudio. Al interior del recipiente se agregaron aproximadamente 2g de pentóxido de fósforo, que cumple la función de agente desecante. El conjunto se ingresó a una cámara acrílica cerrada con una humedad relativa del 99,9% y una temperatura que varía entre los 25°C y 30°C. La masa total de cada recipiente fue medida con una balanza analítica, durante un periodo de dos semanas. El aumento en masa de cada recipiente corresponde al vapor de agua que ha permeado a través del nanocompuesto y que fue absorbido por el agente desecante. Con estas mediciones se construye un gráfico de aumento relativo de la masa en función del tiempo y se calcula la pendiente. Mediante la ecuación 3 se calcula la permeabilidad al vapor de agua (WVTR):

$$WVTR = \frac{d}{A \cdot P_{sat} \cdot HR} \cdot \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad (3)$$

dónde  $d$  corresponde al espesor de la muestra,  $A$  es el área efectiva de la muestra,  $p_{sat}$  es la presión de saturación del agua a la temperatura de análisis,  $HR$  es la humedad relativa dentro de la cámara y  $dm/dt$  es la pendiente del gráfico antes mencionado. Se realizaron tres ensayos por muestra, reportándose su promedio.

#### 3.2.3.4. *Ángulo de contacto*

El ángulo de contacto fue determinado utilizando el método de la gota estática, que consiste en depositar una gota de agua destilada de aproximadamente 0,2 [ml] en la superficie del material, para posteriormente capturar una imagen del perfil de la gota en este y medir el ángulo que forma con la superficie utilizando un software de edición de imágenes. En este estudio se utilizaron los programas ThorCam® e Image J para capturar las imágenes y medir los ángulos respectivamente, realizando seis mediciones por muestra y reportando su promedio.

#### 3.2.3.5. *Propiedades mecánicas*

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se determinaron mediante ensayos de tracción-deformación, con un equipo de tensión universal marca Jinan modelo WDW-S5, a una velocidad de deformación de 50 mm/min a temperatura ambiente de aproximadamente 23 [°C]. Las muestras fueron preparadas cortando probetas de ensayo desde una placa de 1 mm de espesor, utilizando un molde de acero según la norma ASTM D638 [65]. Se realizaron 5 ensayos por material, de los que se reporta el promedio y la desviación estándar.

#### 3.2.3.6. *Análisis termogravimétrico*

La resistencia térmica fue medida con un equipo “TG 209 F1 Libra” marca Netzsch, para ambientes de oxígeno y nitrógeno. Para ello, se depositaron 4 [mg] de cada muestra, se aplicó un flujo del gas de 20 [ml/min], y el equipo aplicó calor desde 25 [°C] hasta alcanzar los 700 [°C], con un aumento de 10 [°C/min] registrando la masa de las muestras. A partir de los datos obtenidos, se extrajo la derivada, y se suavizó para eliminar puntos singulares, obteniéndose la pérdida de masa.

#### 3.2.3.7. *Actividad antimicrobiana*

El carácter antimicrobiano de las muestras preparadas fue analizado en el laboratorio de microbiología de la Universidad Católica de Valparaíso utilizando la norma internacional ISO 22196, para plásticos y superficies no porosas. Para ello, se detectó la cantidad de células viables a las 6, 8 y 24 horas de incubación de *Salmonella Typhi* y *Listeria monocytogenes* en las muestras. Las pruebas fueron realizadas en triplicado, reportándose su promedio.

La elección de las bacterias se debe principalmente a ambas son contaminantes de alimentos, llegando a causar infecciones alimentarias con altos niveles de mortalidad y a su alta disponibilidad en el laboratorio de microbiología.

## 4. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de los materiales elaborados, el estudio de las propiedades de envasado y su correspondiente discusión.

### 4.1. *Dispersión de partículas*

El estudio de dispersión de partículas se realizó a través de microscopía óptica con un aumento x20, del cual se puede hacer un análisis principalmente cualitativo. No se presenta la imagen de la muestra al 5% de GO de alta oxidación sonicado, debido a problemas con el equipo.

En la Figura 19 se pueden ver las imágenes tomadas con el microscopio óptico a los compósitos preparados. Las zonas y puntos oscuros corresponden a áreas con alto contenido de óxido de grafeno, y las claras a la matriz de polietileno. Las diferencias en el color de la matriz se deben al ajuste de blanco y negro del microscopio, pero no tienen impacto en el análisis.

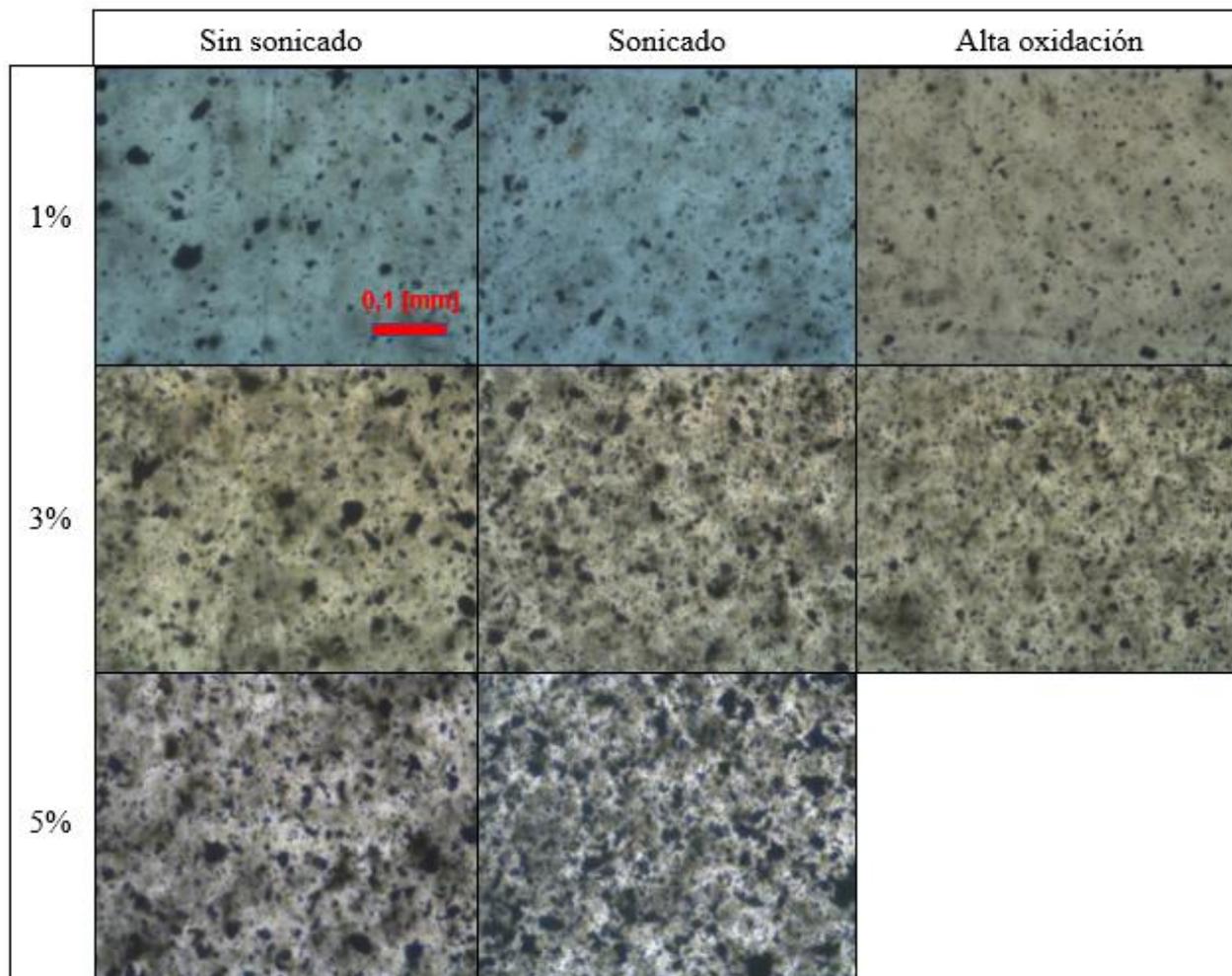


Figura 14: Fotos de microscopía óptica de los nanocompuestos preparados.

En las imágenes con cargas al 1% se puede notar una mejor dispersión en las muestras con GO sonicado y de alta oxidación, presentando un menor número de aglomeraciones y una distribución más homogénea de las partículas más pequeñas.

En el grupo de imágenes con carga al 3%, la diferencia entre las películas se hace más notable, con una gran cantidad de aglomeraciones y pocas partículas pequeñas en la muestra con GO sin sonicado, mientras que en la muestra con GO sonicado hay un número similar de aglomeraciones, pero con más presencia de partículas pequeñas, y en la muestra de GO de alta oxidación hay muchas menos aglomeraciones y un gran número de partículas pequeñas.

Finalmente, en el grupo con carga al 5% se repite la tendencia descrita anteriormente, pero con niveles similares de aglomeraciones.

Este comportamiento se debe en gran parte al nivel de exfoliación del óxido de grafeno, ya que el proceso de sonicado disminuye el número de láminas por partícula, reduciendo su tamaño, ya que las fuerzas de cizalladura y cavitación, es decir, de crecimiento y colapso de micro burbujas y vacíos en el líquido por las fluctuaciones de presión, actúan sobre el material e inducen la exfoliación de las láminas [66]. Por el otro lado, un mayor grado de oxidación aumenta el grado de exfoliación, ya que los grupos funcionales de oxígeno hacen que el GO sea más hidrofílico, lo que lo estabiliza para ser exfoliado más fácilmente mediante sonicado o agitación [67], lo que se traduce en una mejor distribución a lo largo de la matriz. Sin embargo, en las muestras con carga de un 5%, se presenta un alto número de aglomeraciones, lo que probablemente se deba a la saturación de la matriz con óxido de grafeno.

A partir de estas imágenes, y utilizando el programa ImageJ, se contó el número de partículas, su tamaño, y el área total ocupada, obteniéndose los resultados mostrados en los Gráficos 15, 16, y 17. Cabe notar que este procedimiento requiere establecer parámetros como la esfericidad de las partículas a contar y la resolución del contraste de la imagen, por lo que es posible que las partículas más pequeñas no sean visibles y que los conjuntos aglomerados se vean reducidos. Adicionalmente estos parámetros y procedimientos no fueron encontrados en estudios relacionados con GO, por lo que las discusiones y comparaciones con bibliografía serán en base a los mecanismos e interacciones que se proponen en ella.

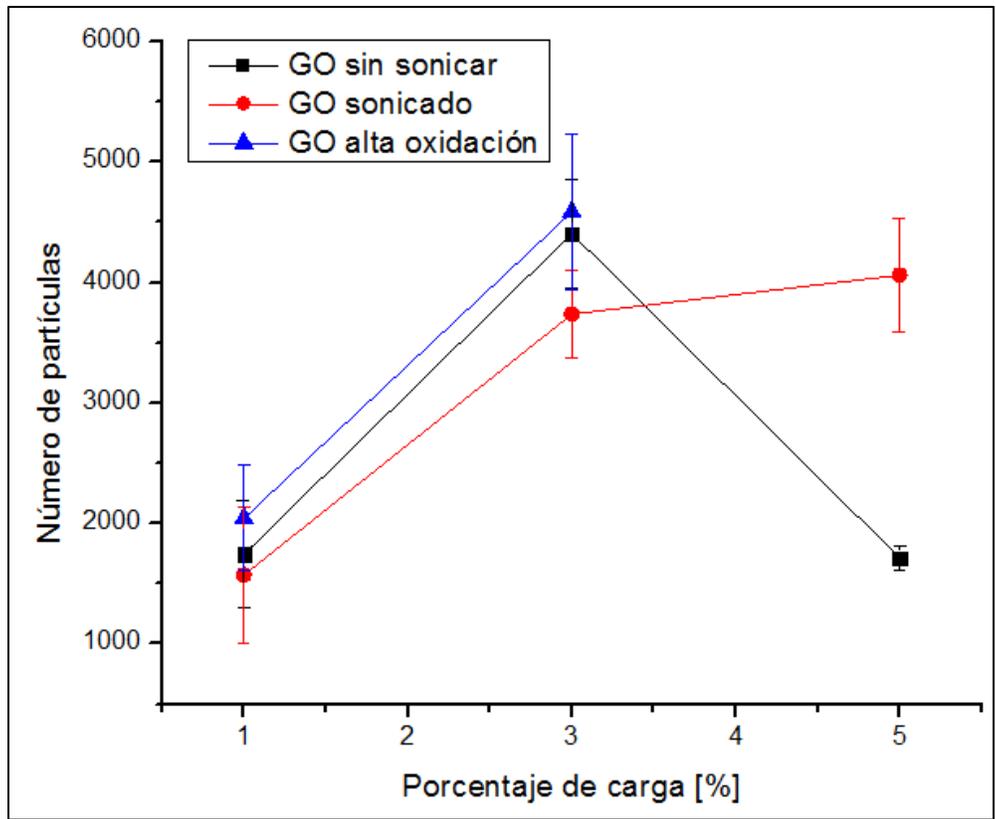


Gráfico 15: Número de partículas promedio de los nanocompuestos.

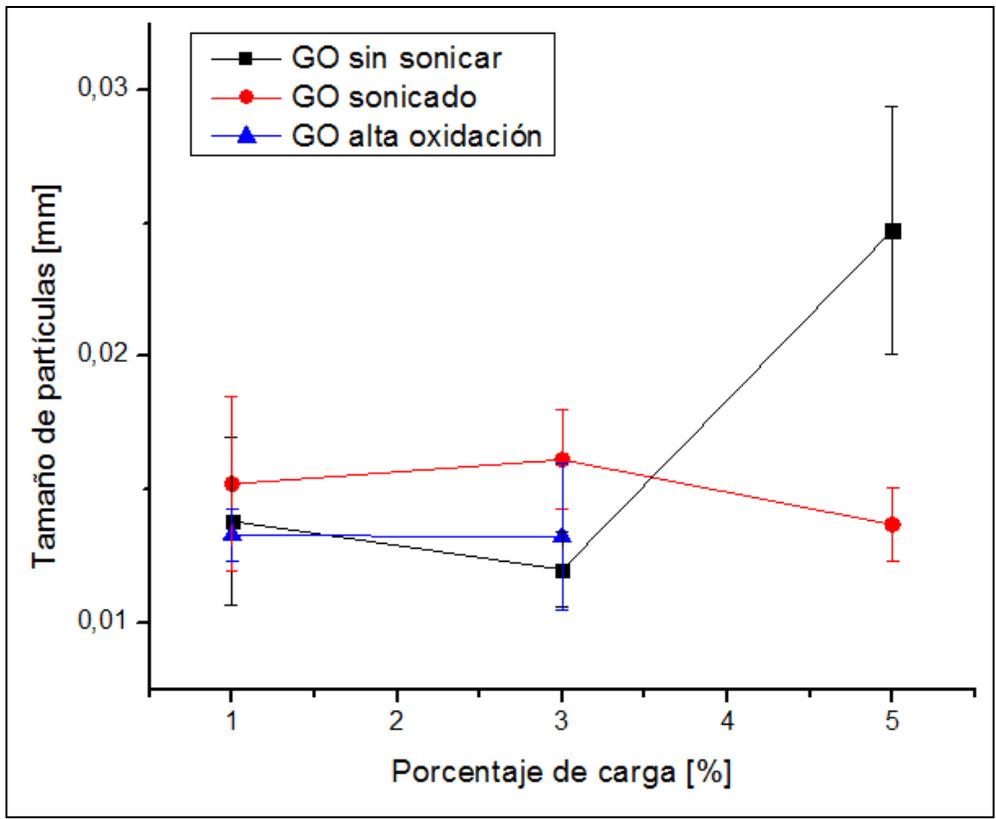


Gráfico 16: Tamaño promedio de partículas de las muestras.

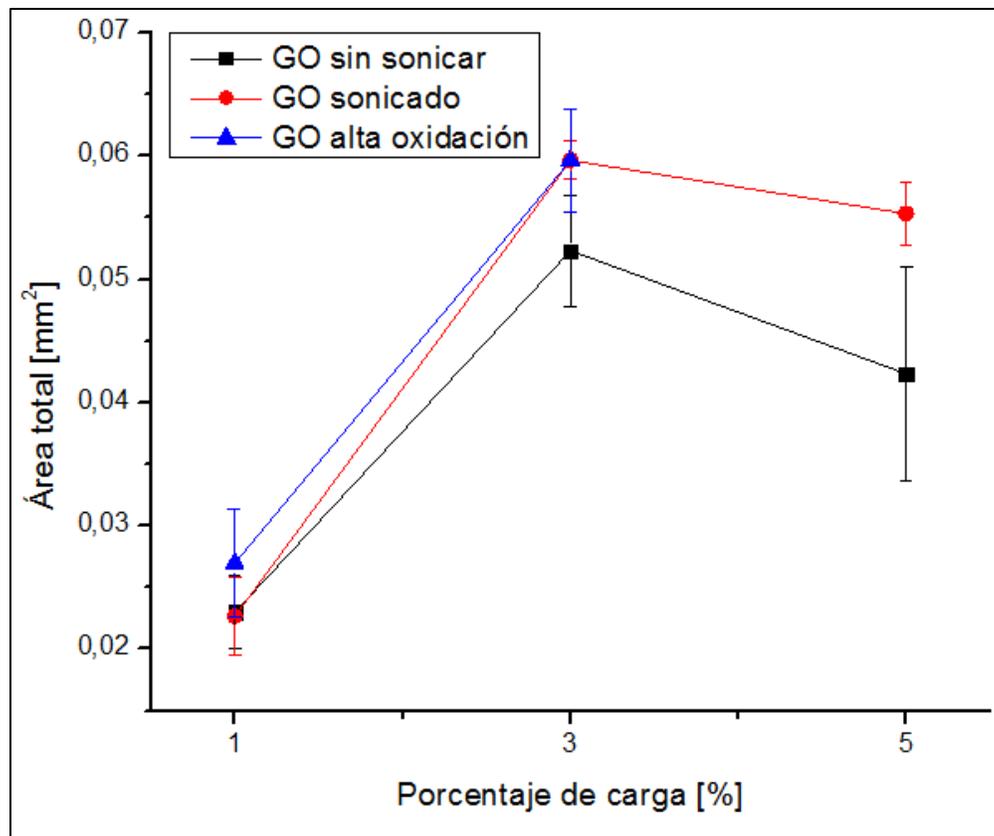


Gráfico 17: Área total ocupada por las partículas de las muestras.

A partir del número de partículas obtenido, se puede notar que las muestras con GO de alta oxidación al 3% tienen los niveles más altos, seguidas por las muestras con GO sin sonicado y GO sonicado al 3%.

Este comportamiento, al igual como se explicó anteriormente, se debe a la presencia de aglomeraciones en la matriz, que al ser sonicadas se dividen en partículas más pequeñas, lo que aumenta su número y, por lo tanto, su dispersión en la matriz.

Sin embargo, esto no se cumple para las muestras con GO de alta oxidación, ya que presenta niveles similares a las muestras sin sonicado al tener una carga de un 1%, contrastando considerablemente con las muestras con un 3% de carga. Este comportamiento difiere a lo explicado en otros estudios, ya que las capas de GO al tener más grupos oxidados, son más susceptibles a las fuerzas de cizalladura causadas por fluctuaciones de presión durante la sonicación [66][67], lo que implicaría un mayor número de partículas que su par no sonicado, por lo que esto se puede traducir en errores en la etapa de molienda, que pueden haber originado partículas más grandes que el proceso de sonicado no fue capaz de dividir correctamente.

Respecto al tamaño de partículas, se puede notar que casi todas las muestras tienen valores similares, lo que también difiere de lo esperado, ya que las muestras con GO sonicado y de alta oxidación tienen mayores niveles de exfoliación, lo que se traduce en partículas de menor tamaño. Esto se debe a la resolución utilizada, ya que esta establece un tamaño a partir del

cual las partículas no son visibles, lo que afecta directamente a las muestras con GO sonicado y de alta oxidación, ya que presentan un mayor número de partículas pequeñas, que no son contadas. Esto eleva el tamaño promedio de las partículas del GO sonicado y de alta oxidación, provocando que tengan los mismos niveles que la muestra con GO sin sonicar.

También se puede ver un aumento en el área al pasar de la carga de un 1% a un 3%, lo cual se condice en la masa de óxido de grafeno utilizada. Sin embargo, en las muestras con carga de 5%, existe una disminución del área respecto a sus anteriores, que se justifica principalmente en una sobre aglomeración del GO en la matriz, que empeora la dispersión concentrando la masa en zonas más puntuales, y reduce el área ocupada a nivel superficial.

De manera general, se puede plantear que las muestras con GO sonicado y GO de alta oxidación presentaron la mejor dispersión, ya que tuvieron un mayor número de partículas, un tamaño promedio menor que no fue cuantificado por el método utilizado, y una mayor área total.

#### 4.2. Propiedades de barrera

Las propiedades de barrera que se estudiaron en los compósitos elaborados fueron la permeabilidad al oxígeno (PO<sub>2</sub>) y al vapor de agua (WVTR). En esta sección se incluyen los resultados y discusiones de los estudios realizados, clasificándolos según el tipo de óxido de grafeno utilizado, con el fin de evaluar cómo afecta el nivel de exfoliación y oxidación del en las propiedades de barreras de los compósitos.

##### 4.2.1. Permeabilidad al oxígeno

En el Gráfico 18, se pueden los resultados obtenidos para todas las muestras.

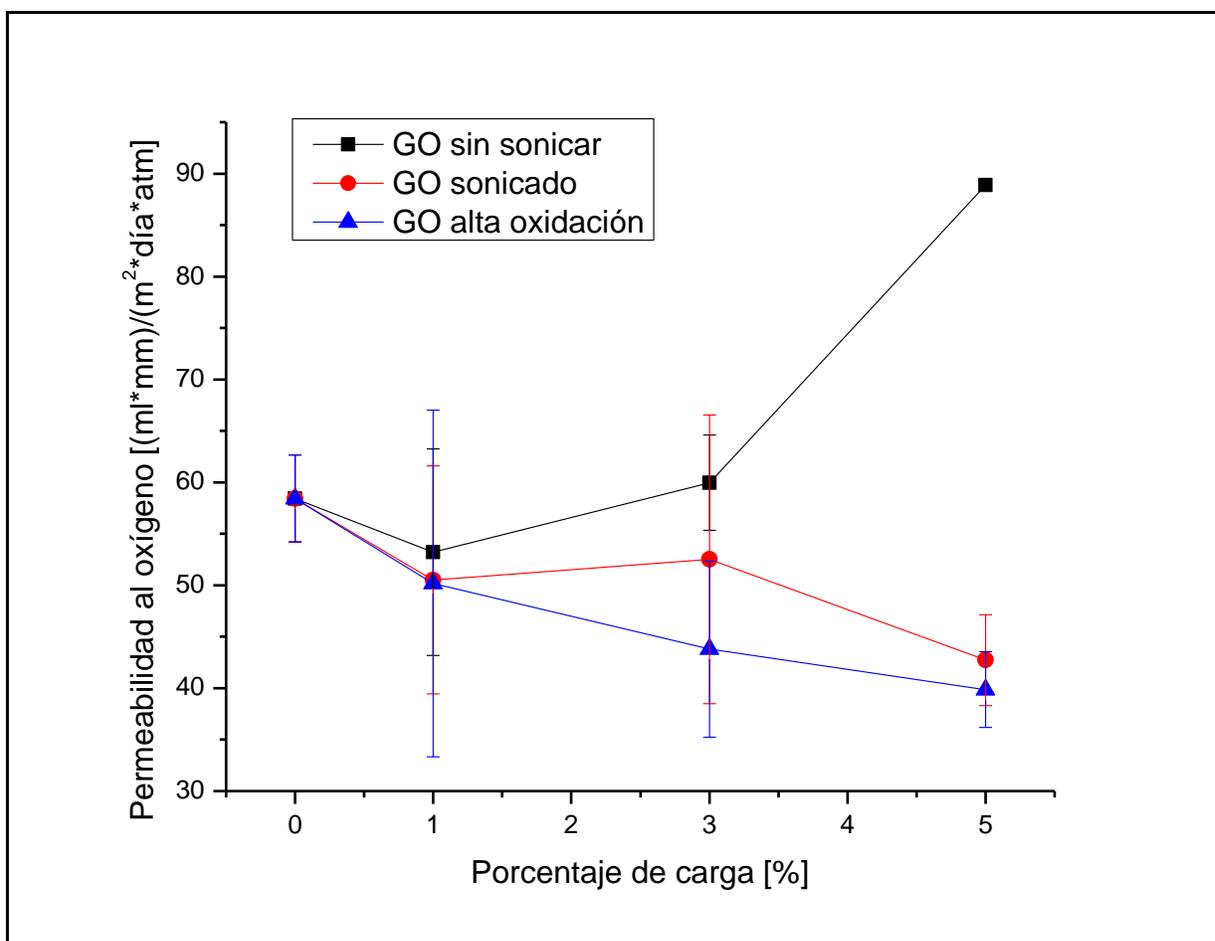


Gráfico 18: Permeabilidad al oxígeno de los nanocompuestos preparados.

Los resultados obtenidos para la muestra blanca de polietileno lineal de baja densidad se encuentran en el rango presentado en bibliografía, que corresponde a 50 [(ml\*mm)/(m<sup>2</sup>\*día\*atm)] [12], por lo que se puede realizar un análisis de los resultados con un mayor grado de validez.

Gran parte de los resultados tuvo diferencias significativas con la muestra blanca de polietileno, con la excepción de las muestras con GO sonicado al 1% de carga y la muestra con GO sin sonicar al 3%, por lo que se puede aseverar de manera previa, que la sonicación y una mayor cantidad de grupos oxidados afectan la permeabilidad al oxígeno.

Para la muestra con GO sin sonicado se presentan niveles constantes y similares a la muestra de polietileno, pero que aumentan drásticamente al tener una carga de un 5%. Para la muestra sonicada se obtuvo un comportamiento similar, pero con una gran disminución al tener un 5% de carga. Y la muestra con GO de alta oxidación mostró una disminución constante.

El comportamiento final mostrado por la muestra con GO sin sonicar no se encuentra reportado como en nanocompuestos del mismo [38][68][69], por lo que se puede atribuir a dos motivos, el primero, es la presencia de singularidades e irregularidades en la película con 5% de carga analizada, que permiten el paso del oxígeno a través del material, o debido a la formación de canales preferentes debido a la superposición de volúmenes libres, como se muestra en la Figura 20.

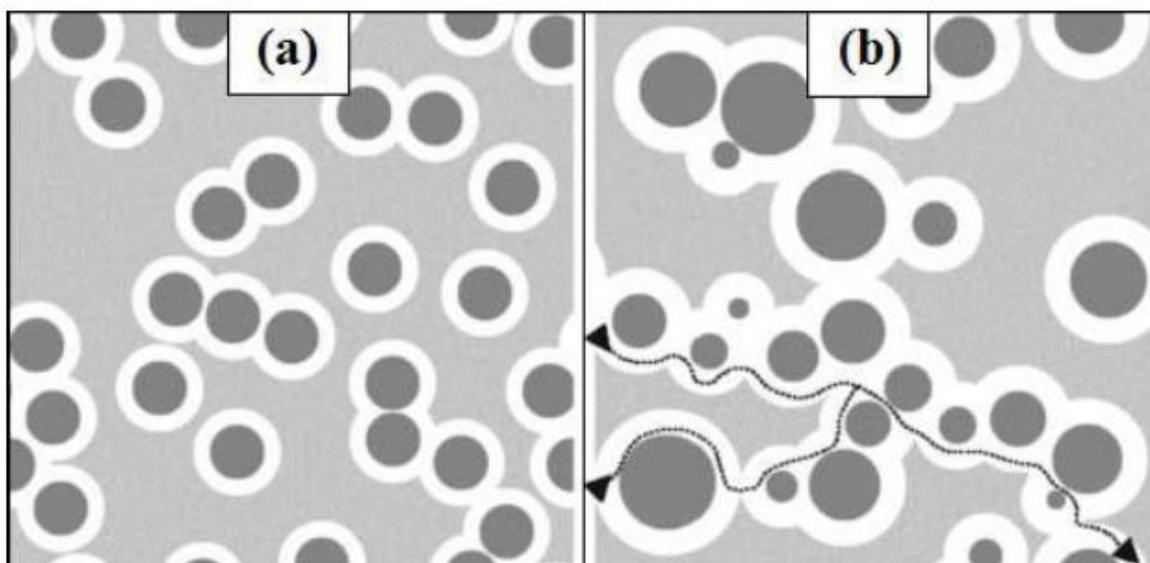


Figura 15: Formación de canales preferentes en compósitos poliméricos. [70].

Por lo que es probable que la dispersión del GO forme un conjunto de partícula que dé lugar al solapamiento de volúmenes libres, lo cual se puede ver reforzado con la forma de las partículas, ya que también pueden generar vacíos que permiten el paso del gas [70].

Las muestras con GO sonicado y GO de alta oxidación presentaron leves diferencias respecto al polietileno en las muestras con una carga de 1%, pero esta se incrementó en las cargas de un 3%, siendo la muestra con GO de alta oxidación menos permeable. Este comportamiento se explica en el efecto de un mayor grado de oxidación del GO, que facilita la exfoliación provocada por la sonicación [67], y por ende, la tortuosidad de los caminos que toma el gas.

Por otro lado, la muestra con un 5% de GO sonicado llega a un 75% del valor de la muestra de polietileno. Es este caso se puede asumir un efecto de tortuosidad por parte del GO, y también a una mayor exfoliación del GO, lo que reduce la probabilidad de que se solapen

volúmenes libres y formen caminos preferentes. Al comparar entre tipos de partícula, se tiene que en promedio las muestras con GO de alta oxidación tienen menores niveles de permeabilidad, seguido por las muestras con GO sonicado con niveles levemente inferiores, y finalmente las muestra con GO sin sonicado, donde la permeabilidad aumentó conforme se aumentó la carga.

De manera general, el mezclar polietileno con un GO de mayor exfoliación tuvo efectos positivos en la permeabilidad, como se ha reportado en otros estudios [38] [68]. En particular, el GO de alta oxidación presentó los mejores resultados, ya que tuvo una mayor disminución de la permeabilidad al tener un 5% de carga. El efecto del GO sonicado y GO alta oxidación se traduce en una mayor tortuosidad en los caminos que debe tomar el oxígeno, debido a su mayor dispersión, lo que finalmente provoca una disminución en la difusión a través del material. La solubilidad del soluto en la matriz no se ve mayormente afectada, debido a la apolaridad del oxígeno, que no interactúa de forma considerable con el GO o la matriz de polietileno.

#### 4.2.2. Permeabilidad al vapor de agua

En el Grafico 19, se muestran los resultados obtenidos para los estudios de permeabilidad al vapor de agua en los compósitos preparados. No fue posible hacer el estudio para la muestra con GO de alta oxidación al 5% debido a al tiempo que se requiere para la prueba.

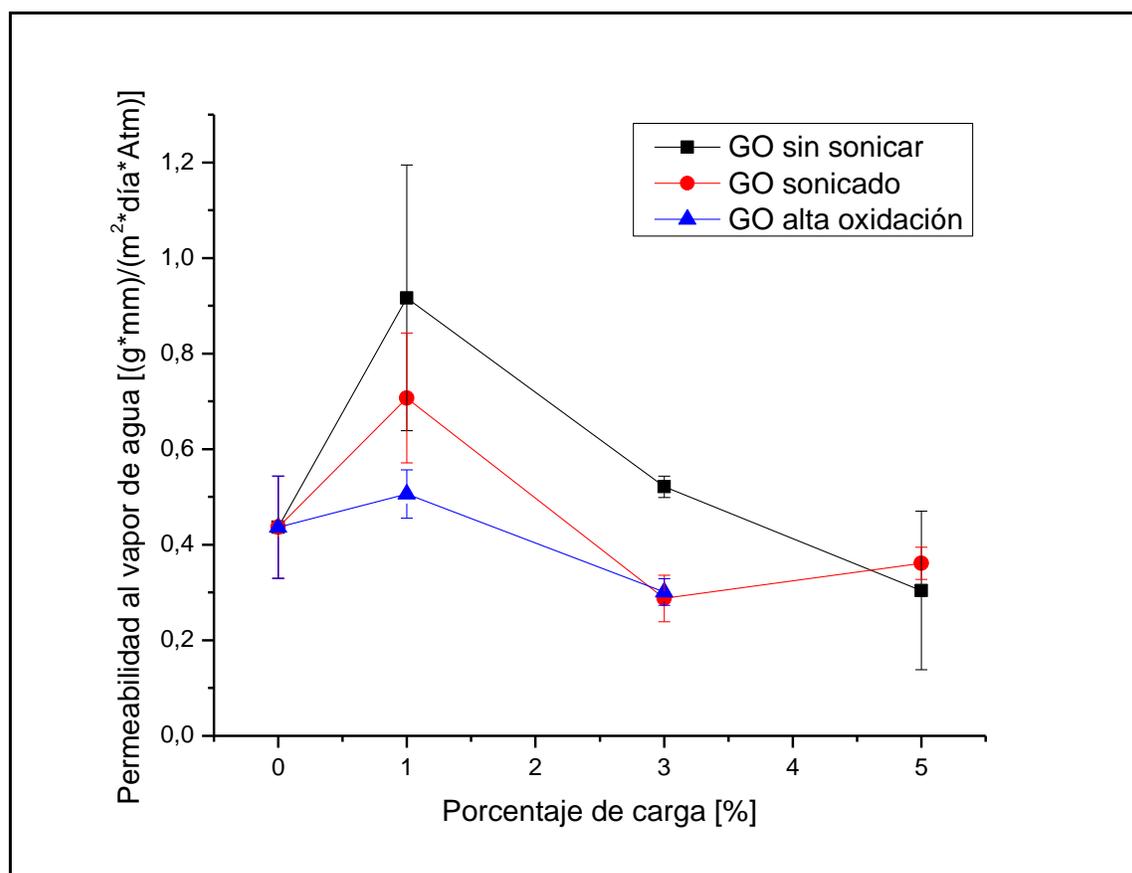


Gráfico 19: Permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos preparados.

Los valores obtenidos para el polietileno tienen una diferencia de un 5% con los expuestos en bibliografía [12], por lo que el estudio y los resultados obtenidos son válidos en gran parte.

El comportamiento presentado, difiere de otros estudios de permeabilidad con GO, donde esta baja a medida que se aumenta la carga [38][71]. De todos los datos obtenidos, solo las muestras con GO sonicado y GO de alta oxidación con una carga de 3% presentaron diferencias significativas respecto al polietileno. El resto de las muestras no presentó diferencias significativas debido probablemente a la competencia de dos fenómenos. El primero es el aumento en la tortuosidad, que como se explicó anteriormente, afecta directamente en la difusión de las partículas del gas a través del material, y el segundo es la interacción del GO con el vapor de agua, que debido a su polaridad incrementa la solubilidad del agua en la matriz. Debido a que la permeación se define como el producto entre la solubilidad del soluto en la matriz y la constante de difusión, es probable que el aumento de la primera y la disminución de la segunda cancelen los efectos globales en la permeabilidad.

La disminución en la permeabilidad en las muestras al 3% de GO sonicado y GO de alta oxidación, responde en mayor parte a un aumento en la tortuosidad, ya que, para disminuir la permeabilidad, este efecto debe haber sido mayor que el aumento en la solubilidad provocado por la polaridad del GO. Sin embargo, el valor de la permeabilidad para la muestra con 3% de GO de alta oxidación es menor que para la muestra con GO sonicado, lo que se debe a la mayor presencia de grupos oxidados, que facilitan la exfoliación durante el sonicado [67] y disminuye la probabilidad de que se formen volúmenes libres o caminos preferentes.

En la muestra con GO sonicado al 5%, el aumento de la permeabilidad respecto a la muestra similar al 3% es probable que se debe a la formación de volúmenes libres y caminos preferentes, que aumentan la difusión del vapor de agua a través del material, lo que se equilibra con el aumento en la tortuosidad debido a las aglomeraciones de GO.

Los altos niveles de desviación estándar presentes en algunas muestras se deben en gran parte a factores no controlables durante las mediciones, como el nivel de sellado de las muestras, presencia de perforaciones o canales, y diferencias en la masa de pentóxido depositada en los vasos.

#### 4.3. *Ángulo de contacto*

En la Figura 21, se muestra una parte de las imágenes tomadas para calcular los ángulos y en el Gráfico 20 se presentan los resultados de los ángulos de contacto medidos.

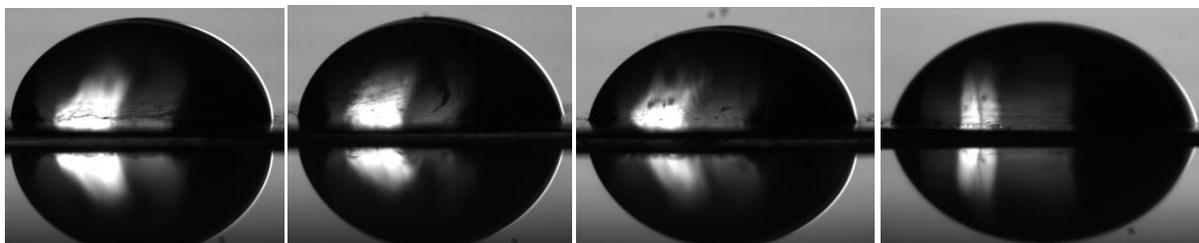


Figura 21: Imágenes utilizadas para el cálculo del ángulo de contacto de las muestras de polietileno con óxido de grafeno preparadas (5% sin sonicado, 1% sin sonicado, 3% sin sonicado, 3% sonicado).

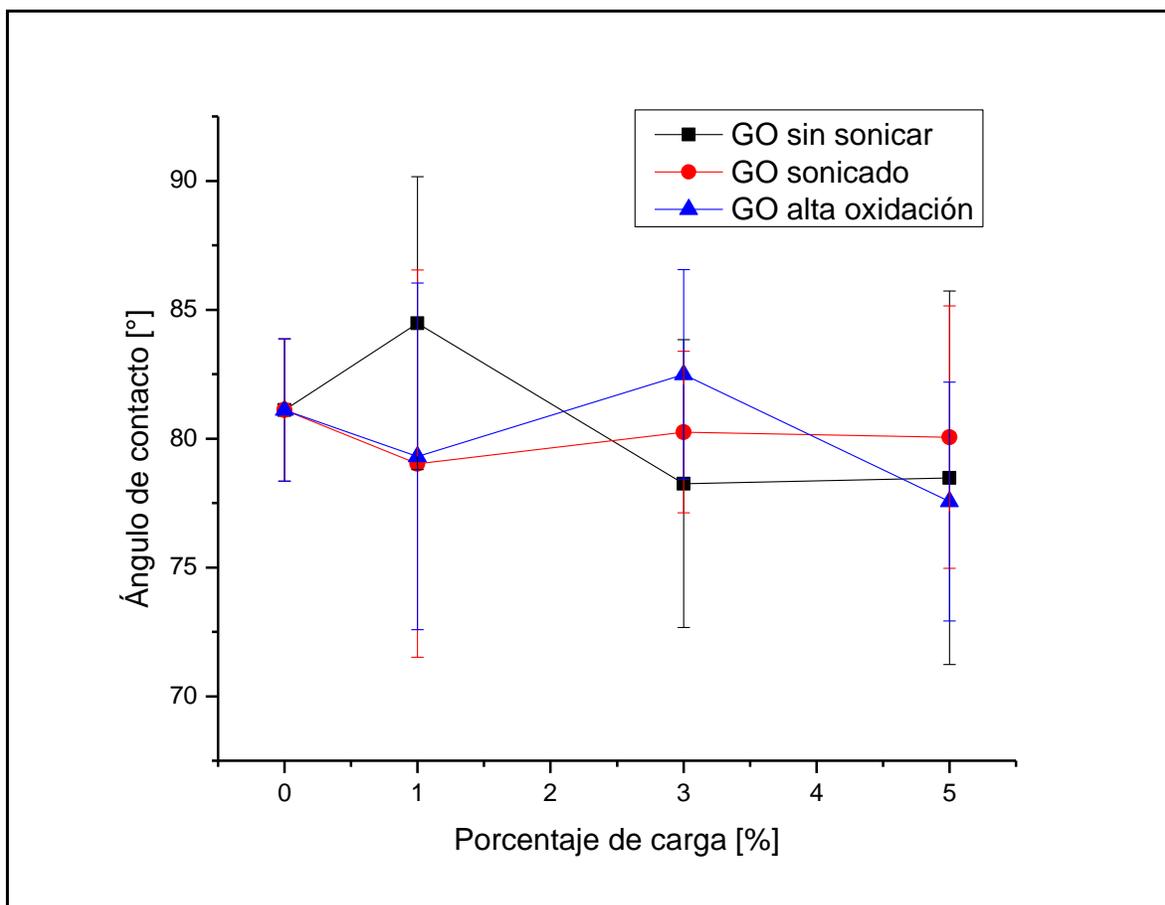


Gráfico 20: Ángulo de contacto de las muestras preparadas.

Los valores obtenidos para la muestra blanca son cercanos a los 90 [°] reportados en bibliografía [72], lo que valida los resultados obtenidos. Los ángulos obtenidos no presentaron diferencias significativas con la muestra blanca de polietileno lineal de baja densidad, encontrándose todas en un rango de promedio de 77[°] y 85[°].

Estos resultados se asocian al porcentaje de carga de GO en las muestras, ya que al ser de un máximo de 5% en masa, tiene un impacto marginal en la superficie, siendo el polietileno de baja densidad lineal el principal contacto con la gota administrada, provocando una gran diferencia con el ángulo de contacto para el GO reportado en bibliografía [73], que corresponde a 127 [°].

Adicionalmente se tiene que tanto los procesos de sonicado y oxidación no tienen efecto en los ángulos medidos, debido a la misma causa presentada anteriormente, ya que el bajo impacto superficial supera a al grado de homogeneidad y dispersión del GO en la matriz polimérica. Este resultado también dista de los vistos en otros estudios de GO en

nanocompósitos [74][75], donde disminuye el ángulo a medida que se agrega GO, debido a su carácter hidrofílico.

A partir de lo anterior expuesto, se tiene que el GO en todas sus variantes, no tiene impacto en el ángulo de contacto de compósitos de polietileno, al estar en una concentración inferior al 5%

#### 4.4. Propiedades mecánicas

En esta sección se analizan los resultados obtenidos para el módulo de elasticidad y la elongación a la rotura de los compósitos preparados. Esto con especial énfasis en el efecto generado por la morfología de las partículas, como en la carga másica.

##### 4.4.1. Módulo de elasticidad

En la Gráfico 21 se muestran los resultados obtenidos para los tres tipos de GO en las distintas cargas.

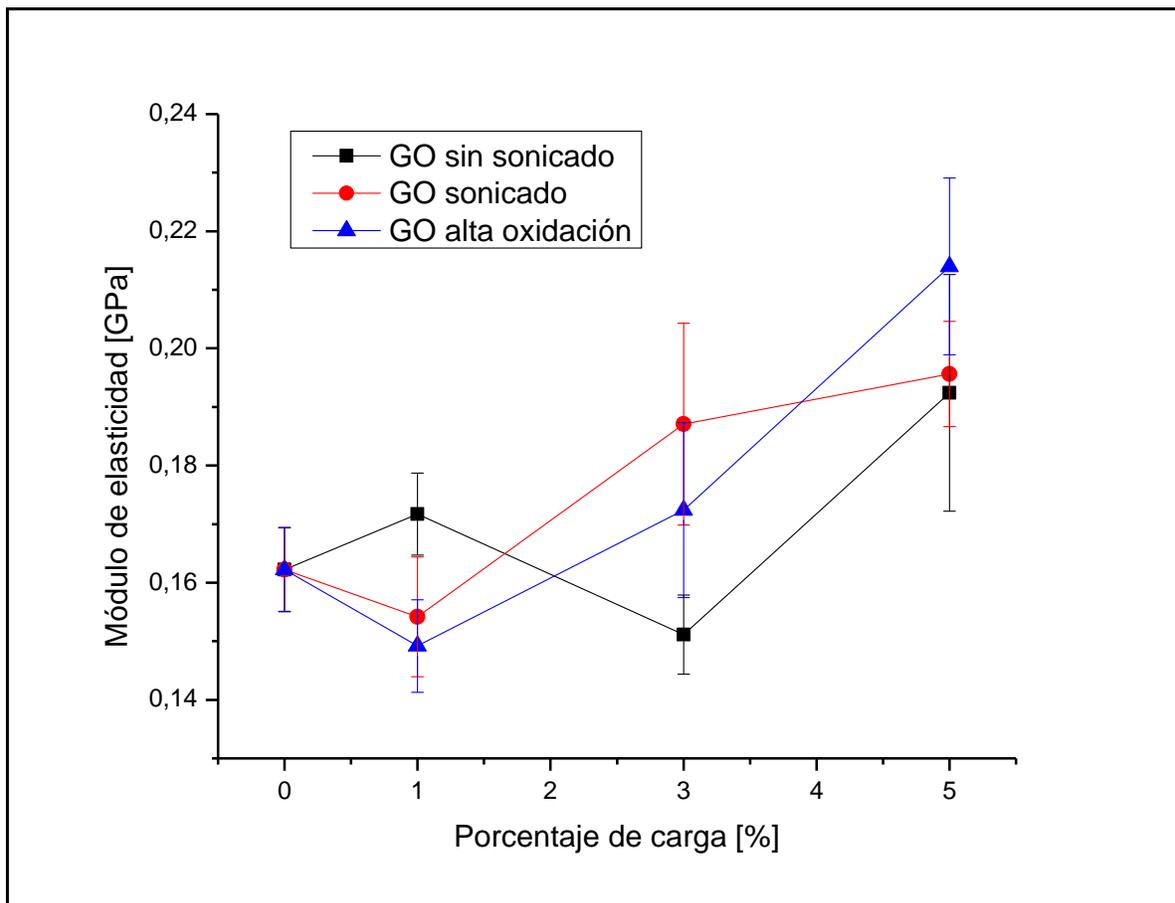


Gráfico 21: Módulo de elasticidad de los nanocompósitos preparados.

El módulo de Young obtenido para las muestras con polietileno lineal de baja densidad se encuentra en el rango que se presenta en la bibliografía [21], que corresponde entre 0,11 y 0,2 [GPa], lo que valida las pruebas realizadas.

Las muestras que presentaron diferencias significativas respecto al polietileno fueron aquellas con un 3% y 5% de GO sonicado, junto a la muestra con un 5% de GO de alta oxidación, por lo que se puede deducir que reforzar polietileno con una carga inferior al 3% de GO, no tiene efectos en el módulo de elasticidad.

Adicionalmente también se puede deducir que reforzar el polietileno con GO sin un proceso que aumente el grado de exfoliación, tampoco tiene efectos en el módulo de elasticidad, ya que ninguna de las muestras con GO sin sonicar presentó diferencias con el polietileno blanco. Esto también coincide con los resultados obtenidos en otros estudios de polietileno con GO [44], donde el GO sin un aumento en la exfoliación tampoco generó cambios significativos respecto a la muestra blanca, debido a la mala dispersión que se puede generar al estar menos exfoliado.

El grado de dispersión y la interfaz polímero-partícula son los principales incidentes en el módulo de Young, por lo que mientras mayor sea la interacción entre el polímero y la partícula, se genera una interfaz que restringe más el movimiento de las cadenas poliméricas, aumentando el módulo [42]. Por otra parte, una mayor dispersión de las partículas en la matriz polimérica asegura una mayor transferencia de la fuerza aplicada, evitando así los puntos de tensión.

Los resultados obtenidos para las muestras con 3% y 5% de GO sonicado, coinciden con los presentados en varios estudios con óxido de grafeno [39][42][44], donde la inclusión del material agregando un proceso de sonicado y/o funcionalización tuvo efectos positivos en el módulo de Young, logrando aumentos de hasta un 40%, argumentado principalmente en la dispersión de las partículas, como se explicó anteriormente. Así mismo, en esos estudios el módulo también incrementó conforme se aumentaba la carga de GO, ya que se restringe aún más el movimiento de las cadenas poliméricas

El comportamiento de la muestra sin sonicado, que, si bien no tuvo un impacto significativo, puede explicarse en parte por la dispersión y aglomeraciones presentes en la matriz, ya que, si bien restringe el movimiento de las cadenas poliméricas, también aumenta el número de volúmenes libres, lo que disminuye la cristalinidad y dificulta el transporte de los esfuerzos a través de la matriz, reduciendo el módulo de elasticidad.

Los altos niveles de desviación en todas las muestras en general se deben a la presencia de imperfecciones y singularidades en las probetas que se originan en el proceso de prensado. Estas imperfecciones se pueden originar por una mala distribución de los pellets en el molde de prensado, o defectos en el material con el que se recubre el molde para evitar que el material se pegue en la prensa y altas temperaturas. Las imperfecciones pueden provocar que los esfuerzos se focalicen en áreas más pequeñas, estresando el material más de lo adecuado.

En función de lo anterior, se puede establecer que el GO de alta oxidación presenta la mejor resistencia a la tracción, seguido del GO sonicado y posteriormente el GO sin sonicado.

#### 4.4.2. Elongación de rotura

En el Gráfico 22, se presentan los valores de elongación a la rotura para los compósitos preparados.

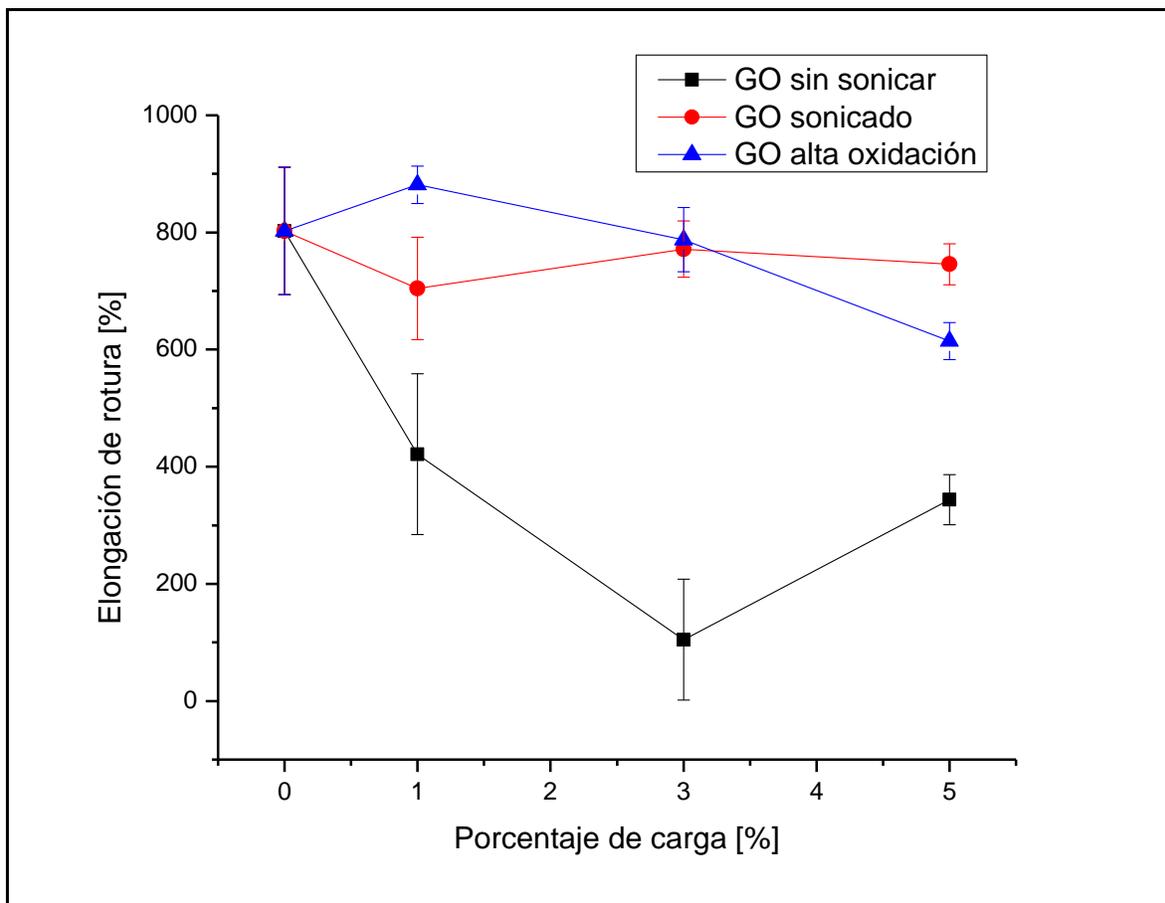


Gráfico 22: Elongación a la rotura de los nanocompuestos preparados.

De todas las muestras analizadas, solamente las que contenían GO sin sonicar presentaron diferencias significativas, por lo que agregar GO con un mayor grado de exfoliación no tuvo impacto en la elongación a la rotura. Esto es positivo debido a que, en diversos estudios, el GO aun estando exfoliado reduce el alargamiento de rotura del compuesto [39][40]. Esto argumentado principalmente en la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas, dado por la dispersión de las partículas en la matriz del polímero, y también a una disminución de la cristalinidad de este.

En estos estudios, se argumenta que la conservación de la elongación a la rotura se debe a la buena dispersión de las nanopartículas en la matriz, debido en parte al método de síntesis, junto a la morfología de estas. Esto provoca que las nanopartículas pueden ser lo suficientemente pequeñas y con una forma tal como para no afectar la movilidad de las cadenas poliméricas[42][43].

En el presente estudio también se aplican esos motivos, ya que las muestras con GO sonicado y de alta oxidación presentan una morfología con menos láminas aglomeradas, más pequeñas

y más exfoliadas, debido a que la sonicación fue realizada a ambos refuerzos, lo que permite una mejor dispersión en la matriz, sin restringir de notoriamente la movilidad de las cadenas de polietileno.

A partir de todo lo anterior se puede deducir que tanto el GO sonicado como el GO de alta oxidación tuvieron efectos positivos en la elongación a la rotura. Y entre estos dos tipos de muestras, las que contienen GO sonicado presentaron el mejor comportamiento, ya que mantuvieron sus niveles de elongación similares a la muestra blanca, mientras que las muestras de alta oxidación tuvieron más fragilidad al tener una carga del 5%.

#### 4.5. *Análisis termogravimétrico*

En los Gráficos 23 y 24, se presentan los resultados del análisis termogravimétrico para todas las muestras con aire y nitrógeno. En las Tablas 8 y 9 también se muestran las temperaturas en la que las muestras alcanzaron un 90% (T10) y un 50% (T50) de su masa inicial, y su porcentaje de masa a los 700 [°C]

En las muestras estudiadas con aire, se puede ver una menor degradación hasta aproximadamente los 400 [°C], donde los materiales a la misma temperatura presentan entre un 5% y un 30% más de masa. En esta sección la muestra con un 1% GO sonicado presentó la mayor resistencia térmica, teniendo hasta un 89% de su masa a los 364 [°C], seguido por todas las muestras al 3% con 80% de masa, y el polietileno blanco con las muestras al 1% con un 65%, siendo estas levemente más resistentes.

Después de los 400 [°C] todas las muestras presentan un comportamiento similar, excepto la que contiene un 1% de GO sonicado, que perdió masa levemente más lento que las demás. Finalmente, a los 550 [°C] todas las muestras han perdido el 99% de su masa, salvo el polietileno blanco, que conservó un 4,5%. Esto también se corrobora a partir de los datos mostrados en la Tabla 8, donde no se pueden apreciar diferencias considerables entre las muestras con GO, salvo la que contiene un 5% sin sonicar, que fue levemente superior.

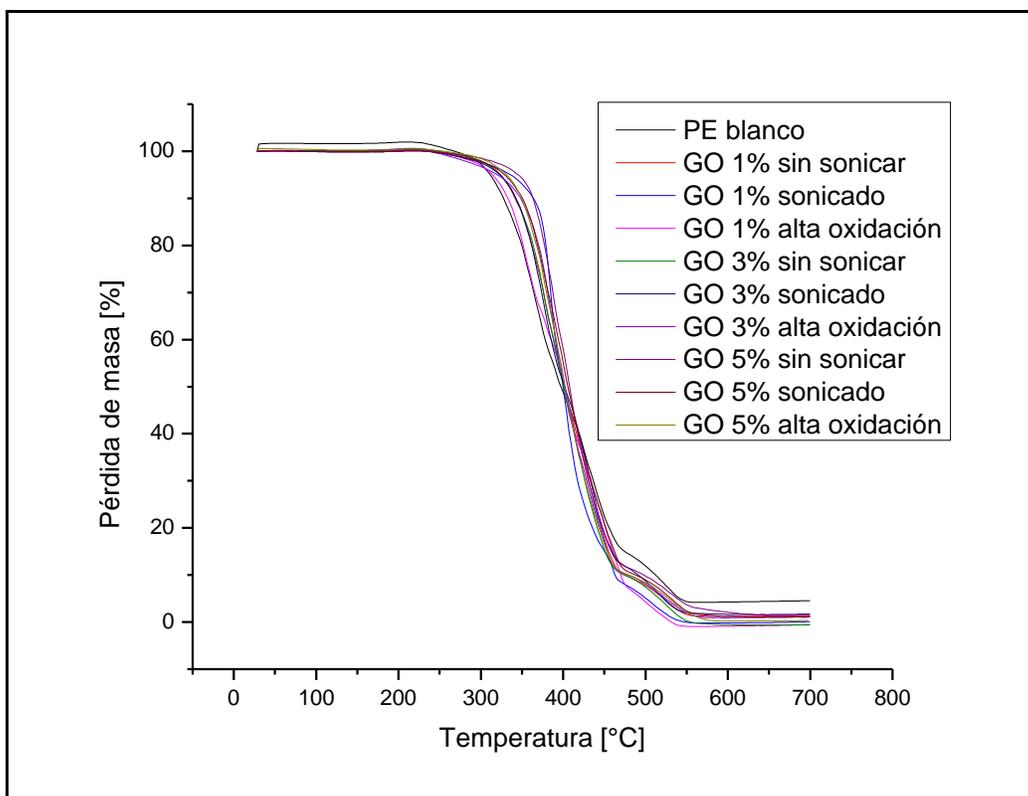


Gráfico 23: Pérdida de masa versus temperatura en ambiente de aire.

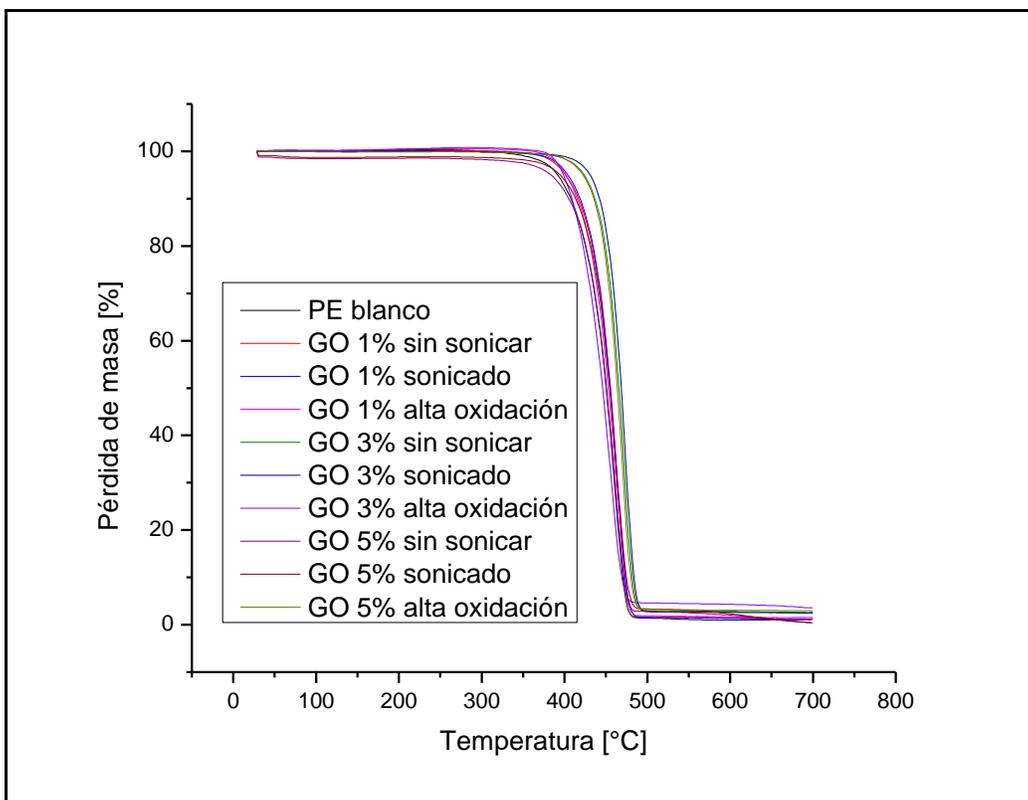


Gráfico 24: Pérdida de masa versus temperatura en ambiente de nitrógeno.

Tabla 8: Temperaturas de las muestras al perder el 10% y 50% de su masa inicial en ambiente de aire.

Muestra	T 10 [°C]	T 50 [°C]	Masa final [%]
PE blanco	325,5	397	4,50
GO 1% sin sonicar	339	402	1,30
GO 1% sonicado	361	400	0,08
GO 1% alta oxidación	332	402	0,00
GO 3% sin sonicar	342	400	0,00
GO 3% sonicado	342	402	1,60
GO 3% alta oxidación	347	402	1,00
GO 5% sin sonicar	361	407	1,40
GO 5% sonicado	350	405	1,00
GO 5% alta oxidación	350	402	0,30

Tabla 9: Temperaturas de las muestras al perder el 10% y 50% de su masa inicial en ambiente de nitrógeno.

Muestra	T 10 [°C]	T 50 [°C]	Masa final [%]
PE blanco	407	450	1,14
GO 1% sin sonicar	416	455	1,26
GO 1% sonicado	416	455	1,00
GO 1% alta oxidación	414	452	1,58
GO 3% sin sonicar	435	464	2,60
GO 3% sonicado	440	467	2,40
GO 3% alta oxidación	409	445	3,50
GO 5% sin sonicar	404	450	0,41
GO 5% sonicado	411	455	0,46
GO 5% alta oxidación	435	464	3,00

Respecto a las muestras analizadas con nitrógeno se presenta un comportamiento similar, donde la muestra con GO sonicado al 3% presentó la menor pérdida de masa de manera constante, llegando a una diferencia de 30% en masa respecto a la muestra blanca, seguido por la muestra con GO al 3% sin sonicar, con un 25%. Las muestras restantes presentaron una resistencia levemente más alta, llegando a tener entre 3% y un 7% más de masa. Aproximadamente a los 490 [°C], todas las muestras perdieron un 98% de su masa, con excepción de las muestras con 3% y 5% de GO de alta oxidación, que perdieron un 97%.

El proceso de sonicado y estado de oxidación del GO no tuvieron efectos significativos en la resistencia térmica, ya que en el análisis con aire solo la muestra sonificada al 3% mostró diferencias considerables respecto al polietileno, mientras que en la prueba con nitrógeno las muestras sin sonicado alcanzaron casi los mismos efectos que las otras muestras.

Entre las distintas muestras se presentan diferencias, pero sin una tendencia clara, ya que en la prueba con aire la muestra con 5% de GO sin sonicar mostró la mayor resistencia térmica, sin embargo, en la prueba con nitrógeno, las muestras con y sin sonicado al 3% y con GO al 5% de alta oxidación fueron las que presentaron los mejores resultados.

De manera general, todos los GO mejoraron levemente la resistencia térmica de sus compósitos en aire como en nitrógeno, como se ha reportado en otros estudios con GO [40][43][76], siendo el principal motivo las fuertes interacciones del GO con la matriz polimérica, que restringe el movimiento de las cadenas y, en consecuencia, aumenta la resistencia térmica. Sin embargo, el efecto del GO se pierde a mayores temperaturas debido su reducción, causada principalmente por la descomposición de sus grupos funcionales lábiles de oxígeno [77], lo que se traduce en un menor impacto a mayores temperaturas.

#### 4.6. Actividad antimicrobial

En los Gráficos 25 y 26 se muestran los resultados de actividad antimicrobial para la *Salmonella typhi* y *Listeria monocytogenes* respectivamente. Debido a la disponibilidad del laboratorio, solo se pudo hacer el análisis de cuatro muestras más el blanco, indicadas en los gráficos.

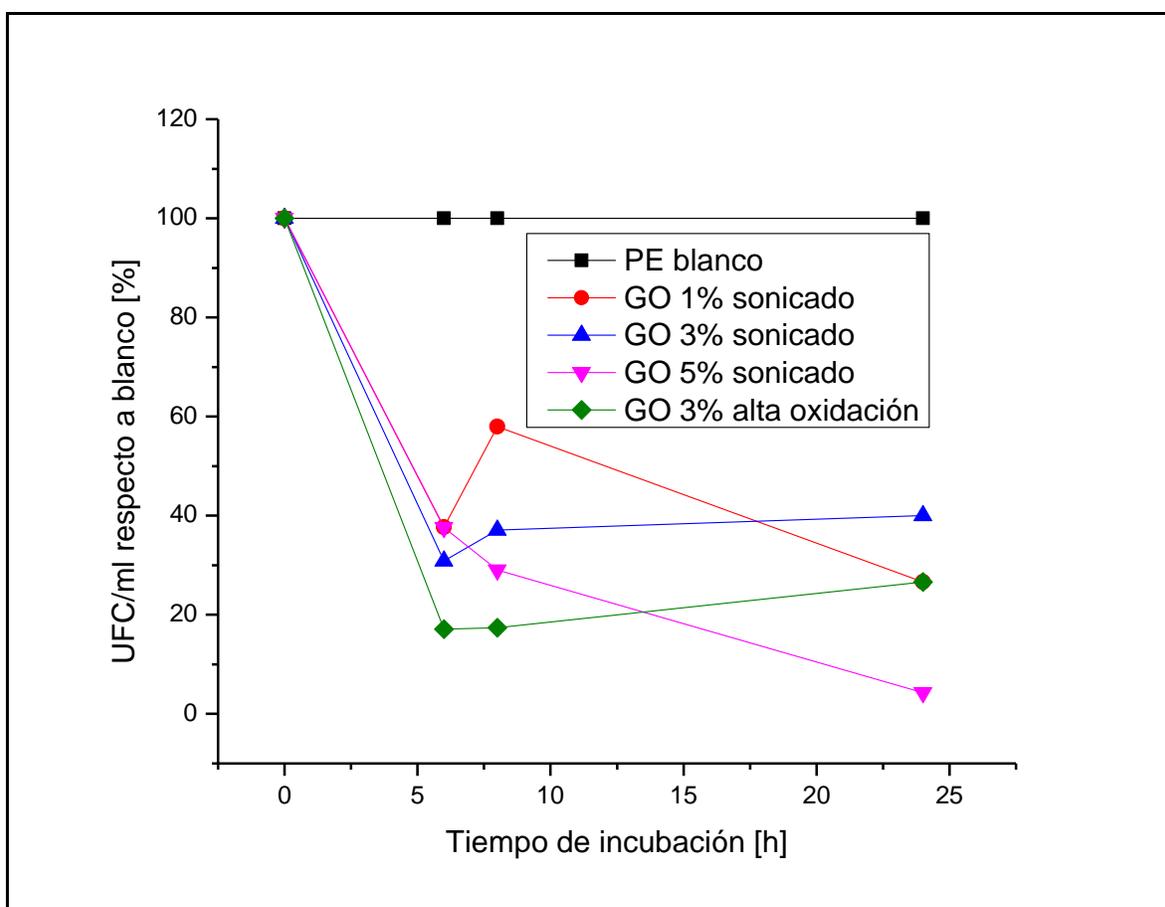


Gráfico 25: Actividad antimicrobial de las muestras para *Salmonella typhi*

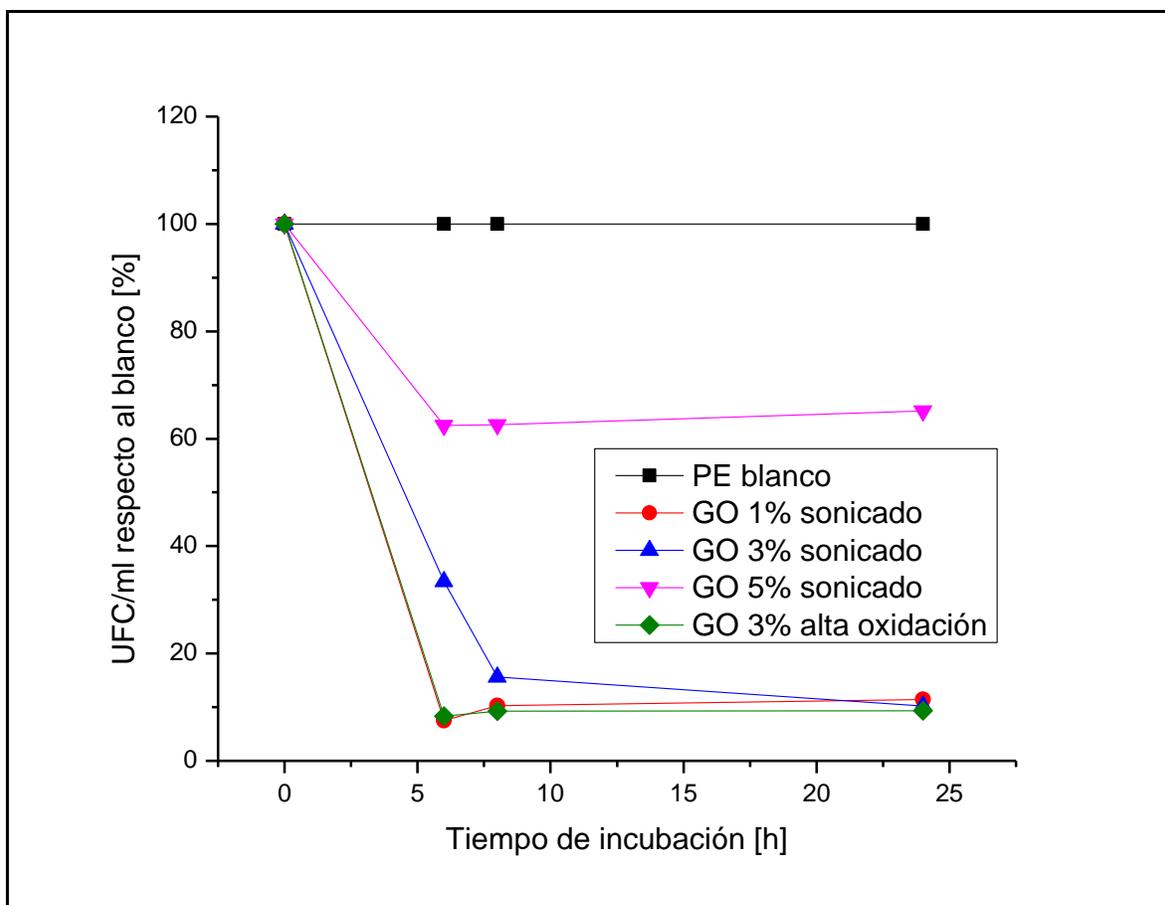


Gráfico 26: Actividad antimicrobial de las muestras para *Listeria monocytogenes*

A partir de estos resultados, se puede notar que todos los compósitos con GO presentaron una mayor actividad antimicrobial respecto a la muestra blanca de polietileno, llegando hasta un 5% para el caso de las muestras con GO al 1% y 3% sonicado, y 3% de alta oxidación a las 24 horas de incubación de *Listeria monocytogenes*, y un 4,3% para la muestra con 5% de GO sonicado para la *Salmonella typhi*.

Esto se asemeja a resultados obtenidos en otros estudios [41][78] sobre bacterias gram positivas y negativas, donde el GO inhibe o ralentiza el crecimiento de las bacterias. Este comportamiento se debe a que el GO aplasta y rompe las membranas celulares, provocando la pérdida de la integridad de la célula. También la actividad antimicrobial puede ser debida al estrés por oxidación en la membrana celular provocado por el GO, que degrada esta hasta que pierde su función [41].

Respecto al comportamiento entre las distintas muestras, para la incubación de *Salmonella typhi*, no se observó ninguna tendencia, tanto para la carga másica como para el tipo el tipo de GO, ya que la muestra con GO al 1% sonicado tuvo el mismo impacto que la muestra con 3% de GO de alta oxidación, y estas fueron superiores a la muestra con GO al 3% sonicado e inferiores a su símil al 5%.

Por el otro lado, para la *Listeria monocytogenes* tampoco se puede ver una tendencia clara a las 24 horas de incubación, ya que todas las muestras presentaron un nivel de inhibición similar, con excepción de la que contiene un 5% de GO sonicado, que llegó a un 65% de las células presentes en la muestra blanca.

A partir de estos resultados se puede deducir que el GO presenta actividad antimicrobial, pero tanto su contenido másico, como su nivel de exfoliación no presentan influencia en ello, por lo que se necesario un mayor estudio y con la totalidad de las muestras.

#### 4.7. *Rendimiento general*

A nivel general, se tiene que las muestras con GO sonicado y de alta oxidación presentaron en conjunto las mejores propiedades, aumentando sus propiedades de barrera, su resistencia mecánica sin alterar su fragilidad, su actividad antimicrobial y levemente su resistencia térmica.

Las muestras preparadas con GO sin sonicado en general no mostraron mejoras respecto al polietileno lineal de baja densidad, solo teniéndolas en casos puntuales y sin una tendencia clara. Esto recalca el beneficio provocado por el proceso de sonicado y una mayor oxidación del GO. El nivel de carga másica en general presentó impacto en las pruebas realizadas, teniendo mejores propiedades las muestras con carga de 3% y 5%.

A nivel comparativo, las muestras con GO sonicadas de alta oxidación fueron las que presentaron las mejores propiedades para ser utilizadas en envasado, tendiendo un gran potencial para su uso en envases activos.

## 5. Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de grafeno oxidado utilizando el método de Hummers, aplicando sonicación y aumentando el grado de oxidación, obteniéndose GO sin sonicar, GO sonicado y GO de alta oxidación.

Mediante microscopia óptica se pudo comprobar que los compósitos con GO sonicado y GO de alta oxidación fueron los que presentaron la mejor dispersión en la matriz polimérica, ya que tuvieron un mayor número de partículas, de menor tamaño y con mayor ocupación en la matriz.

La permeabilidad al oxígeno se vio beneficiada con la adición de GO más exfoliado, ya que para el GO sonicado y el GO de alta oxidación se redujeron los niveles de permeación hasta en un 25% al estar en una concentración de 3% y 5%. Estos resultados fueron asociados al aumento en la tortuosidad de la matriz, debido a su buena dispersión, que ralentiza la difusión del gas en el material.

La permeabilidad al vapor de agua también presentó mejoras al agregar GO, pero en menor grado, ya que solo las muestras con carga de 3% de GO sonicado y GO de alta oxidación presentaron una disminución significativa. Esto también se debió a la tortuosidad que generó el GO en la matriz polimérica, pero parte de este efecto es anulado por el carácter hidrofílico del GO, aumenta la solubilidad de la matriz al agua, aumentando la permeabilidad. Por lo que el GO exfoliado tiene efectos positivos en la permeabilidad al vapor de agua, pero cuando se agrega en mayores porcentajes de carga.

El óxido de grafeno con mayor grado de exfoliación tuvo un impacto positivo en las propiedades mecánicas, logrando aumentar el módulo de elasticidad sin disminuir la elongación a la rotura, que es lo comúnmente reportado. Esto fue asociado al buen grado de dispersión del GO que restringe el movimiento de las cadenas poliméricas, sin afectar mayormente la cristalinidad de la matriz.

Las muestras no presentaron un impacto mayor en la resistencia térmica de los compósitos, ya que todos los compósitos presentaron niveles superiores al polietileno blanco, pero sin tener diferencias notorias entre ellos.

La adición de GO también mejoró las propiedades antimicrobiales respecto al PE, pero sin mostrar una tendencia tanto en carga másica, como nivel de exfoliación.

Como conclusión general, se tiene que el GO mejora las propiedades del polietileno lineal de baja densidad para ser utilizado en envasado de alimentos, siempre y cuando este se encuentre altamente exfoliado, oxidado y disperso en la matriz polimérica.

## 6. Bibliografía

- [1] ODEPA, “Pib por clase de actividad económica.” [Online]. Available: <http://www.odepa.cl/pib-por-clase-de-actividad-economica/>.
- [2] CIA, “The World Factbook.” [Online]. Available: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/fields/2048.html>.
- [3] ODEPA, “Estadísticas productivas.” [Online]. Available: <http://www.odepa.cl/estadisticas/productivas/%3E>.
- [4] ODEPA, “Boletines de frutas frescas.” [Online]. Available: <http://www.odepa.cl/rubro/frutas-frescas/>.
- [5] INIA, “Postcosecha de Frutas y Hortalizas.” [Online]. Available: <http://www2.inia.cl/medios/subsitios/nodohortofruticola/Tallerdepostocsechayentomologia/PostCosechaFrutasyHortalizas-BrunoDefilippi.pdf>.
- [6] B. DE NUTRICIONESVIDA, “EL PROBLEMA DE LOS ALIMENTOS OXIDADOS.” [Online]. Available: <http://nutricionesvida7.blogspot.es/1423080310/los-alimentos-oxidados-que-pasa-con-ellos-/>.
- [7] Howling Pixel, “Enzymatic browning.” [Online]. Available: [https://howlingpixel.com/wiki/Food\\_browning](https://howlingpixel.com/wiki/Food_browning).
- [8] FAO, “Manual de prácticas de manejo postcosecha de los productos hortofrutícolas a pequeña escala.” [Online]. Available: <http://www.fao.org/Wairdocs/X5403S/x5403s00.htm#Contents>.
- [9] T. y temas Agronomicos, “Uso de Etileno para madurar frutos.” [Online]. Available: <http://www.tipsytemasagronicos.com/uso-de-etileno-para-madurar-frutos/>.
- [10] R. M. Raybaudi-Massilia, J. Mosqueda-Melgar, R. Soliva-Fortuny, and O. Martín-Belloso, “Control of pathogenic and spoilage microorganisms in fresh-cut fruits and fruit juices by traditional and alternative natural antimicrobials,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 8, no. 3, pp. 157–180, 2009.
- [11] Group, Pira, and Smithers, “Global packaging market to reach \$975 billion by 2018.” [Online]. Available: <http://www.smitherspira.com/news/2013/december/global-packaging-industry-market-growth-to-2018>.
- [12] A. Emblem, “Plastics properties for packaging materials,” in *Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes*, 2012, pp. 287–309.
- [13] European Commission, “Regulation (EC) No 1935/2004 ‘on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC,’” *Off. J. Eur. Union*, vol. L338/4, no. 1935, pp. 4–17, 2004.
- [14] K. L. Yam, P. T. Takhistov, and J. Miltz, “Intelligent Packaging: Concepts and Applications,” *J. Food Sci.*, vol. 70, no. 1, pp. R1–R10, 2005.

- [15] Packaging World, “Coors’ label shows beer temperature.” [Online]. Available: <https://www.packworld.com/article/applications/beverage/beer/coors-label-shows-beer-temperature-0>.
- [16] RipSense, “Gallery.” [Online]. Available: <http://www.ripesense.co.nz/>.
- [17] Mitsubishi, *Ageless brochure*. .
- [18] complaintsblog, “Pvc Vs Hdpe With High Density Polyethylene Chemical Structure.” [Online]. Available: <http://complaintsblog.com/high-density-polyethylene-chemical-structure.html/difference-between-pvc-and-hdpe-pvc-vs-hdpe-with-high-density-polyethylene-chemical-structure>.
- [19] Paxon Plastic, “A Brief History of LDPE.” [Online]. Available: <https://www.paxonplastic.com/ldpe-the-first-polyethylene/>.
- [20] Tecnología de los Plásticos, “Polietileno.” [Online]. Available: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.cl/2012/07/polietileno-pe.html>.
- [21] TextosCientíficos.com, “PROPIEDADES DEL POLIETILENO.” [Online]. Available: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/polietileno/propiedades>.
- [22] Levinson, “UHMW-PE (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular).” [Online]. Available: <http://www.aceroslevinson.com/plasticos/general/>.
- [23] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, and I. Jasiuk, “Experimental trends in polymer nanocomposites - A review,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 393, no. 1–2. pp. 1–11, 2005.
- [24] Stanford University, “Chemical Engineering 160/260 Polymer Science and Engineering.” [Online]. Available: <http://web.stanford.edu/class/cheme160/lectures/lecture13.pdf>.
- [25] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “Graphene-based polymer nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, 2011.
- [26] G. L. Robertson, *Food Packaging: Principles and Practice*, vol. 32, no. 3. 2006.
- [27] Y. Cui, S. I. Kundalwal, and S. Kumar, “Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites,” *Carbon*, vol. 98. pp. 313–333, 2016.
- [28] B. Duncan, J. Urquhart, and S. Roberts, “Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers,” *Engineering*, no. January, p. 73, 2005.
- [29] Soarnol, “Gas Barrier Seminar. Gas transmission coefficient and free volumen.” [Online]. Available: <http://www.soarnol.com/eng/solution/solution060313.html%3E>.
- [30] G. Choudalakis and A. D. Gotsis, “Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review,” *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 4. pp. 967–984, 2009.
- [31] R. Morales, M. Candal, and J. Robles, “Efecto del proceso de transformación sobre el coeficiente de endurecimiento por deformación en polímeros,” *Rev. la Fac. Ing.*, vol. 24, no. 4, pp. 60–70, 2009.

- [32] En cabecera formación, “DIAGRAMAS ESFUERZO-DEFORMACIÓN.” [Online]. Available: <http://encabeceraformacion.blogspot.cl/2015/09/analisis-de-materiales-diagramas.html>.
- [33] M. NAVARRO, “Elasticidad.” [Online]. Available: <http://www.ual.es/~mnavarro/Tema 6 Elasticidad.pdf>.
- [34] A. Arora and G. W. Padua, “Review: Nanocomposites in food packaging,” *Journal of Food Science*, vol. 75, no. 1. 2010.
- [35] 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.
- [36] K. Vimala, M. M. Yallapu, K. Varaprasad, N. N. Reddy, S. Ravindra, N. S. Naidu, and K. M. Raju, “Fabrication of Curcumin Encapsulated Chitosan-PVA Silver Nanocomposite Films for Improved Antimicrobial Activity,” *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 55–64, 2011.
- [37] The green optimistic, “Graphene Oxide Offers New Hope for Water Decontamination.” [Online]. Available: <https://www.greenoptimistic.com/graphene-oxide-offers-new-hope-for-water-decontamination-20130109/#.WqGjIGrOXIU>.
- [38] 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.
- [39] D. Han, L. Yan, W. Chen, and W. Li, “Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 2, pp. 653–658, 2011.
- [40] B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. M. Liew, and Y. Hu, “Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties,” *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 411–420, 2014.
- [41] S. Liu, T. H. Zeng, M. Hofmann, E. Burcombe, J. Wei, R. Jiang, J. Kong, and Y. Chen, “Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 6971–6980, 2011.
- [42] H. X. Zhang, E. Bin Ko, J. H. Park, Y. K. Moon, X. Q. Zhang, and K. B. Yoon, “Fabrication of polyethylene/graphene nanocomposites through in situ polymerization with a spherical graphene/MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalyst,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 136, pp. 61–66, 2016.
- [43] H.-X. Zhang, Y.-M. Hu, D.-H. Lee, K.-B. Yoon, and X.-Q. Zhang, “Preparation of PE/GO nanocomposites using in situ polymerization over an efficient, thermally stable GO-supported V-based catalyst,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 32, pp. 26553–26558, 2016.
- [44] S. Park, S. He, J. Wang, A. Stein, and C. W. Macosko, “Graphene-polyethylene

nanocomposites: Effect of graphene functionalization,” *Polym. (United Kingdom)*, vol. 104, pp. 1–9, 2016.

- [45] C. Gomes, M. E. Castell-Perez, E. Chimbombi, F. Barros, D. Sun, J. Liu, H. J. Sue, P. Sherman, P. Dunne, and A. O. Wright, “Effect of oxygen-absorbing packaging on the shelf life of a liquid-based component of military operational rations,” *J. Food Sci.*, vol. 74, no. 4, 2009.
- [46] S. Sangerlaub, M. Bohmer, and C. Stramm, “Influence of stretching ratio and salt concentration on the porosity of polypropylene films containing sodium chloride particles,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, no. 3, pp. 1238–1248, 2013.
- [47] R. S. Matche, R. K. Sreekumar, and B. Raj, “Modification of linear low-density polyethylene film using oxygen scavengers for its application in storage of bun and bread,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, no. 1, pp. 55–63, 2011.
- [48] S. Yildirim, B. Rocker, M. K. Pettersen, J. Nilsen-Nygaard, Z. Ayhan, R. Rutkaite, T. Radusin, P. Suminska, B. Marcos, and V. Coma, “Active Packaging Applications for Food,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2017.
- [49] G. Rux, P. V. Mahajan, M. Linke, A. Pant, S. Sangerlaub, O. J. Caleb, and M. Geyer, “Humidity-Regulating Trays: Moisture Absorption Kinetics and Applications for Fresh Produce Packaging,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 709–716, 2016.
- [50] G. Rux, P. V. Mahajan, M. Geyer, M. Linke, A. Pant, S. Saengerlaub, and O. J. Caleb, “Application of humidity-regulating tray for packaging of mushrooms,” *Postharvest Biol. Technol.*, vol. 108, pp. 102–110, 2015.
- [51] K. Wang, P. Jin, H. Shang, H. Li, F. Xu, Q. Hu, and Y. Zheng, “A combination of hot air treatment and nano-packing reduces fruit decay and maintains quality in postharvest Chinese bayberries,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 90, no. 14, pp. 2427–2432, 2010.
- [52] H. Li, F. Li, L. Wang, J. Sheng, Z. Xin, L. Zhao, H. Xiao, Y. Zheng, and Q. Hu, “Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd),” *Food Chem.*, vol. 114, no. 2, pp. 547–552, 2009.
- [53] Q. Hu, Y. Fang, Y. Yang, N. Ma, and L. Zhao, “Effect of nanocomposite-based packaging on postharvest quality of ethylene-treated kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) during cold storage,” *Food Res. Int.*, vol. 44, no. 6, pp. 1589–1596, 2011.
- [54] O. Esturk, Z. Ayhan, and T. Gokkurt, “Production and application of active packaging film with ethylene adsorber to increase the shelf life of broccoli (*brassica oleracea* L. var. *Italica*),” *Packag. Technol. Sci.*, vol. 27, no. 3, pp. 179–191, 2014.
- [55] W. Torres-Arreola, H. Soto-Valdez, E. Peralta, J. L. Cárdenas-López, and J. M. Ezquerra-Brauer, “Effect of a low-density polyethylene film containing butylated hydroxytoluene on lipid oxidation and protein quality of sierra fish (*Scomberomorus sierra*) muscle during frozen storage,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, no. 15, pp. 6140–6146, 2007.

- [56] A. Z. Graciano-Verdugo, H. Soto-Valdez, E. Peralta, P. Cruz-Zárata, A. R. Islas-Rubio, S. Sánchez-Valdes, A. Sánchez-Escalante, N. González-Méndez, and H. González-Ríos, "Migration of  $\alpha$ -tocopherol from LDPE films to corn oil and its effect on the oxidative stability," *Food Res. Int.*, vol. 43, no. 4, pp. 1073–1078, 2010.
- [57] A. V. Júnior, N. Fronza, F. B. Foralosso, D. Dezen, E. Huber, J. H. Z. dos Santos, R. A. F. Machado, and M. G. N. Quadri, "Biodegradable Duo-functional Active Film: Antioxidant and Antimicrobial Actions for the Conservation of Beef," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 75–87, 2014.
- [58] J. M. Lorenzo, R. Batlle, and M. Gómez, "Extension of the shelf-life of foal meat with two antioxidant active packaging systems," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 59, no. 1, pp. 181–188, 2014.
- [59] T. Bolumar, D. LaPeña, L. H. Skibsted, and V. Orlien, "Rosemary and oxygen scavenger in active packaging for prevention of high-pressure induced lipid oxidation in pork patties," *Food Packag. Shelf Life*, vol. 7, pp. 26–33, 2016.
- [60] L. Barbosa-Pereira, J. M. Cruz, R. Sendón, A. Rodríguez Bernaldo de Quirós, A. Ares, M. Castro-López, M. J. Abad, J. Maroto, and P. Paseiro-Losada, "Development of antioxidant active films containing tocopherols to extend the shelf life of fish," *Food Control*, vol. 31, no. 1, pp. 236–243, 2013.
- [61] G. Mauriello, E. De Luca, A. La Stora, F. Villani, and D. Ercolini, "Antimicrobial activity of a nisin-activated plastic film for food packaging," *Lett. Appl. Microbiol.*, vol. 41, no. 6, pp. 464–469, 2005.
- [62] H. Neetoo, M. Ye, H. Chen, R. D. Joerger, D. T. Hicks, and D. G. Hoover, "Use of nisin-coated plastic films to control *Listeria monocytogenes* on vacuum-packaged cold-smoked salmon," *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 122, no. 1–2, pp. 8–15, 2008.
- [63] C. Garzón and H. Palza, "Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 99, pp. 117–123, 2014.
- [64] American Society for Testing and Materials, "ASTM E96/E96M-10 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission," *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 4, pp. 1–12, 2010.
- [65] Astm, "ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics," *ASTM Stand.*, no. January, pp. 1–15, 2004.
- [66] A. Ciesielski and P. Samorì, "Grapheneviasonication assisted liquid-phase exfoliation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 381–398, 2014.
- [67] D. Long, W. Li, L. Ling, J. Miyawaki, I. Mochida, and S. H. Yoon, "Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide," *Langmuir*, vol. 26, no. 20, pp. 16096–16102, 2010.
- [68] 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.

- [69] S. H. Shim, K. T. Kim, J. U. Lee, and W. H. Jo, “Facile method to functionalize graphene oxide and its application to poly(ethylene terephthalate)/graphene composite,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4184–4191, 2012.
- [70] A. J. Petsi and V. N. Burganos, “Interphase layer effects on transport in mixed matrix membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 421–422, pp. 247–257, 2012.
- [71] N. Yousefi, M. M. Gudarzi, Q. Zheng, X. Lin, X. Shen, J. Jia, F. Sharif, and J. K. Kim, “Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: Mechanical properties and moisture permeability,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 49, pp. 42–50, 2013.
- [72] D. Subedi, “Contact Angle Measurement for the surface Characterization of solids,” *Himal. Phys.*, no. 1, pp. 1–4, 2011.
- [73] F. Taherian, V. Marcon, N. F. A. Van Der Vegt, and F. Leroy, “What is the contact angle of water on graphene?,” *Langmuir*, vol. 29, no. 5, pp. 1457–1465, 2013.
- [74] S. Zinadini, A. A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, and H. Zangeneh, “Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates,” *J. Memb. Sci.*, vol. 453, pp. 292–301, 2014.
- [75] B. M. Ganesh, A. M. Isloor, and A. F. Ismail, “Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane,” *Desalination*, vol. 313, pp. 199–207, 2013.
- [76] Y. Xu, W. Hong, H. Bai, C. Li, and G. Shi, “Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 15, pp. 3538–3543, 2009.
- [77] W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, “Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 4, pp. 1146–1152, 2010.
- [78] F. Perreault, M. E. Tousley, and M. Elimelech, “Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets,” *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 71–76, 2013.