



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

DESARROLLO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CON NANOPARTÍCULAS DE
DISULFURO DE MOLIBDENO PARA POTENCIALES APLICACIONES EN
ENVASADO ACTIVO DE ALIMENTOS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PEDRO ZACARÍAS CASTILLO HENRÍQUEZ

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO CRISTIÁN PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FELIPE ANDRÉS OLATE-MOYA
JUAN RAÚL QUIJADA ABARCA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Proyecto FONDECYT 1200093

SANTIAGO DE CHILE

2022

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: PEDRO ZACARÍAS CASTILLO HENRÍQUEZ
FECHA: 2022
PROFESOR GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO**

**DESARROLLO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CON NANOPARTÍCULAS DE
DISULFURO DE MOLIBDENO PARA POTENCIALES APLICACIONES EN
ENVASADO ACTIVO DE ALIMENTOS**

La pérdida de alimentos es una problemática actual y vigente, pues cerca de un tercio de la producción destinada a consumo humano es desperdiciada. Dentro del mercado frutícola, una de las principales causas que genera el detrimento de los productos alimentarios es la proliferación de bacterias. En base a ello, surge el envasado activo como un área que ha generado interés en la comunidad científica debido a las mejoras que puede plasmar en las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera del material original, además de inhibir la proliferación de microorganismos patógenos. La inclusión de nanopartículas (NPs) en matrices poliméricas es una de las rutas más empleadas en la actualidad para preparar tales envases. En este contexto, la adición de disulfuro de molibdeno (MoS_2) como nanorelleno surge como una alternativa atractiva debido a su estructura laminar para modificar las propiedades mecánicas y de barrera del polímero, además de sus propiedades antimicrobianas.

A fin de desarrollar nuevos materiales poliméricos con foco en potenciales aplicaciones para el envasado activo de alimentos, y control de permeación a gases, el MoS_2 fue exfoliado en un medio ácido con asistencia de quitosano (CS); esto con el propósito de obtener monocapas del compuesto inorgánico. Como resultado, la suspensión de nanoláminas de CS- MoS_2 se mantuvo estable en solución acuosa. Sin embargo, posterior al proceso de secado, estas últimas se reagruparon; aspecto que fue confirmado mediante los análisis UV-VIS, RAMAN, XRD y SEM. Luego, el MoS_2 fue mezclado en fundido con polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), obteniéndose compósitos con NPs parcialmente exfoliadas.

Los compósitos preparados no evidenciaron cambios significativos en el módulo de Young o alargamiento a la rotura. Por otra parte, la temperatura en la que se registró un 10 % de pérdida de masa alcanzó un aumento de hasta 33,6 °C para una concentración del 1,0 % p/p de MoS_2 , en condiciones oxidantes; no obstante, en una atmósfera inerte se evidenció un incremento en la tasa de degradación, lo que fue atribuido a la presencia de CS. Asimismo, se registró un crecimiento de los valores correspondientes a la permeabilidad al vapor de agua; variable que dependía de la concentración de la NP, y donde la muestra con un 3,0 % p/p de MoS_2 presentó un alza en un factor de 13. La permeabilidad al oxígeno mostró una reducción del 27,6 % para la misma concentración. El aditivo inorgánico influyó en las propiedades de superficie e higroscópicas de los compósitos, ya que tanto la rugosidad como el ángulo de contacto evidenciaron, para una carga de 3,0 % p/p de MoS_2 , un descenso de un 52,2 % y 8,8 % en la magnitud de sus parámetros, respectivamente. En cuanto al desempeño antimicrobiano, la carga bacteriana de *Salmonella bongori*, en comparación con el control de LLDPE, se redujo hasta un 98,4 %. En base a este resultado, fue deducido que los mecanismos que desencadenaron la acción biocida estuvieron influenciados por la rugosidad e hidrofiliidad de los compósitos. Finalmente, fue posible diseñar un material con potenciales usos en el envasado activo de alimentos, y con propiedades de barrera controladas.

Dedicado a mis padres y hermanas

Agradecimientos

Considerar la vastedad del universo y, por consiguiente, imaginar la serie de eventos que condujeron el hecho de plasmar estas palabras, en este preciso instante, es algo que nunca me dejará de sorprender. Si bien las escalas temporales parecieran ser indiferentes ante los actos efectuados por quienes tenemos la oportunidad de existir, no puedo ser indiferente a las personas que han sido parte de mi propia línea de tiempo. Por eso, en primera instancia, agradezco a Dios por lo que fui, por lo que soy, y por lo que seré.

A mi profesor guía, Humberto Palza, por compartir sus conocimientos y demostrar su paciencia durante este proceso de aprendizaje. A Felipe, quien de forma incondicional estuvo apoyándome durante el desarrollo del presente trabajo. Así también, al profesor Raúl Quijada por ser parte de la comisión evaluadora, y a Juan Benavides, quien hizo posible la obtención de los resultados. Cómo olvidar a Gina, quien siempre estuvo con una sonrisa dispuesta a ayudar, incluso cuando las tareas parecían imposibles. También, de forma especial, quiero agradecer a cada docente que fue parte de mi crecimiento personal; gracias a ustedes mantengo la motivación por mejorar cada día y cuestionar aquello que nos es impuesto.

Muchas gracias a mis colegas del Laboratorio de Polímeros: Rodrigo, Jorge, Remilson, Laritza y, también, a aquellas y aquellos que me dieron la oportunidad de introducirme en el ámbito de la investigación.

A las amistades que fueron un pilar fundamental durante mis años en la universidad: Cristóbal, Alejandro, Francisco, Lucas, Constanza, Loreto y Cayetana; solo tengo palabras de agradecimiento por todos los buenos momentos. También, agradezco a Tuva, Thais y Kaushali, quienes brindaron su motivación cuando menos lo esperaba. A mi buen amigo Tomás Cano, cuya amistad ha trascendido el espacio/tiempo. Ahora bien, hubo personas que estuvieron presente de algún u otro modo desde que tengo noción de existencia; espero que sepan cuánto les aprecio y estimo.

Finalmente, agradezco fervientemente a quienes considero la piedra angular de mi vida: mi familia. Gracias por brindar su apoyo, fortaleza, empatía, tolerancia y el oportuno consejo sabio; aun cuando no siempre lo recibía como lo hubiesen esperado. Quiero que sepan que todo esto es por ustedes. En especial, manifiesto mi gratitud hacia mis padres y hermanas: siempre les llevo conmigo.

Agradezco el hecho de vivir, de sentir. Tener tiempo para reír, tiempo para llorar. Sufrir la alegría, gozar la tristeza. A quienes estén leyendo este extracto: ¡buen vivir!

Tabla de contenido

Índice de tablas	ix
Índice de figuras	x
1. Introducción	1
1.1. Seguridad alimentaria	1
1.1.1. La pérdida de alimentos como problemática actual	1
1.1.2. Infecciones de índole alimentaria	7
1.2. Envasado de alimentos	9
1.2.1. El mercado del plástico	9
1.2.2. Propiedades y atributos de los plásticos para envasado	10
1.2.3. Diseño de nuevos materiales poliméricos para envasado	13
1.3. Nanopartículas	17
1.3.1. Mecanismos antimicrobianos de las nanopartículas	17
1.4. Disulfuro de molibdeno	22
1.4.1. Exfoliación del disulfuro de molibdeno	23
1.4.2. Actividad fotocatalítica	25
1.4.3. Actividad antimicrobiana	26
1.5. Nanocompósitos poliméricos	30
1.5.1. Propiedades mecánicas, térmicas y de barrera	30
1.5.2. Actividad antibacteriana	33
1.5.3. Nanocompósitos poliméricos con disulfuro de molibdeno	34
1.6. Objetivos	42
1.6.1. Objetivo general	42
1.6.2. Objetivos específicos	42
2. Metodología experimental	43
2.1. Materiales y equipos	43
2.2. Exfoliación del disulfuro de molibdeno	44
2.3. Caracterización de las nanopartículas	44
2.4. Preparación de los nanocompósitos	45
2.5. Caracterización de los nanocompósitos	45
3. Resultados y discusiones	49
3.1. Preparación y caracterización de las nanopartículas	49
3.2. Caracterización y propiedades de los compósitos	55

3.2.1. Propiedades mecánicas	60
3.2.2. Propiedades térmicas	62
3.2.3. Propiedades de barrera	65
3.2.4. Ángulo de contacto	67
3.2.5. Rugosidad	69
3.2.6. Actividad fotocatalítica	72
3.2.7. Actividad antimicrobiana	74
4. Conclusiones	78
Bibliografía	81
Anexos	100
Anexo A. Materiales en el envasado de alimentos	101
A.1. Selección de materiales	101
A.1.1. Propiedades de los plásticos para el envasado	102
Anexo B. Pared celular bacteriana	108
B.1. El rol de la pared celular	108
B.2. La influencia del tipo de nanopartícula biocida	108
B.3. Otros mecanismos antimicrobianos	110
B.4. Otros aspectos del disulfuro de molibdeno	111
B.4.1. Métodos de exfoliación alternativos	111
B.4.2. Toxicidad de las partículas	112

Índice de tablas

1.1. Principales propiedades de los diferentes tipos de polietileno	12
3.1. Tamaño promedio de los cristalitas de MoS ₂	53
3.2. Propiedades mecánicas nanocompósitos de LLDPE/MoS ₂	62
3.3. Propiedades térmicas nanocompósitos de LLDPE/MoS ₂	65
3.4. Propiedades de barrera nanocompósitos de LLDPE/MoS ₂	67
3.5. Parámetros de rugosidad nanocompósitos de LLDPE/MoS ₂	71
A.1. Resumen de las propiedades morfológicas de un polímero	105

Índice de figuras

1.1. Pérdida de alimentos según región continental	2
1.2. Pérdida de alimentos en Latinoamérica por segmento	3
1.3. Contribución de los rubros al PIB silvoagropecuario	4
1.4. Reacción de oxidación enzimática	6
1.5. Demanda de plásticos según rubro	10
1.6. Tipos de polietileno	11
1.7. Sistemas de envasado activo	13
1.8. Sistemas de envasado antimicrobianos	15
1.9. Nanotoxicidad por estrés oxidativo	18
1.10. Estructura electrónica de la fotocatalisis en un semiconductor	19
1.11. Generación de ROS a nivel intra y extracelular	21
1.12. Fases estructurales del MoS ₂	23
1.13. Exfoliación en fase líquida	24
1.14. Mecanismo antibacteriano del MoS ₂ por fotocatalisis	27
1.15. Mecanismo antibacteriano del MoS ₂ por interacción con la membrana	29
1.16. Propiedades mecánicas nanocompuestos LLDPE/GO	31
1.17. Propiedades térmicas nanocompuestos LLDPE/GO	32
1.18. Propiedades mecánicas nanocompuestos LLDPE/CTAB-MoS ₂	40
1.19. Análisis termogravimétrico nanocompuestos de PE/MoS ₂	41
3.1. UV-VIS nanopartículas de MoS ₂	50
3.2. RAMAN nanopartículas de MoS ₂	51
3.3. XRD nanopartículas de MoS ₂	52
3.4. Análisis del plano (002) según XRD	53
3.5. Imágenes SEM a partículas de MoS ₂	54
3.6. Imágenes SEM a partículas exfoliadas de MoS ₂	54
3.7. Morfología de partículas de MoS ₂ según SEM	55
3.8. Análisis microscópico nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	56
3.9. UV-VIS nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	57
3.10. RAMAN nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	58
3.11. XRD nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	59
3.12. Módulo de Young nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	60
3.13. Alargamiento a la rotura nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	61
3.14. Estabilidad térmica nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	62
3.15. T ₁₀ nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	64
3.16. T ₅₀ nanocompuestos de LLDPE/MoS ₂	64

3.17. Propiedades de barrera nanocompósitos de LLDPE/MoS ₂	66
3.18. Ángulo de contacto nanocompósitos de LLDPE/MoS ₂	68
3.19. Mojabilidad heterogénea según Cassie-Baxter	69
3.20. Rugosidad nanocompósitos de LLDPE/MoS ₂	70
3.21. Parámetros estadísticos de rugosidad	71
3.22. Actividad fotocatalítica nanocompósitos de LLDPE/MoS ₂	72
3.23. Detección de inhibidores en el proceso fotocatalítico	73
3.24. Proliferación bacteriana con respecto al inóculo inicial	75
3.25. Proliferación bacteriana con respecto al control de LLDPE	76
A.1. Morfología de polímeros para envasado	104
A.2. Tacticidad de polímeros	106
B.1. Pared celular bacteriana	109

Capítulo 1

Introducción

1.1. Seguridad alimentaria

La seguridad alimentaria es un concepto que está relacionado con el acceso físico, social y económico a alimentos inocuos y nutritivos que puedan satisfacer las necesidades energéticas diarias de las personas, así como garantizar un estilo de vida sano y activo [1]. Con el propósito de velar por el cumplimiento de los principales objetivos que comprenden a la seguridad alimentaria, surgen dos áreas de estudio con enfoques que guardan relación entre sí: la preservación de los alimentos en un estado apto para el consumo, evitando la pérdida de estos por el deterioro causado a través de factores externos; y la verificación de inocuidad de los productos alimentarios, disminuyendo el crecimiento y desarrollo de patógenos que pudiesen causar enfermedades de naturaleza infecciosa hacia las personas [2].

A raíz de lo planteado con anterioridad, resulta imperante conocer cuáles son los potenciales factores de riesgo que podrían comprometer la prevalencia de la seguridad alimentaria, así como la severidad de sus impactos en el estado nutricional de cada individuo. Por consiguiente, en los próximos apartados será presentado el contexto, las causas y los desafíos venideros que guardan relación con las directrices pertinentes a los conceptos en cuestión: **la pérdida de alimentos** e **infecciones de índole alimentaria**. De esta forma, mediante los antecedentes entregados por dichas aristas, será posible establecer estrategias que garanticen la disponibilidad de alimentos adecuados desde un punto de vista nutricional, y que reduzcan las amenazas para la salud de los seres humanos.

1.1.1. La pérdida de alimentos como problemática actual

En los últimos años se ha cuantificado la pérdida y desperdicios de alimentos a lo largo de la cadena de suministros en escalas regionales, nacionales y mundiales, generando preocupación por las alarmantes cifras obtenidas. De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), cerca de un tercio de la producción de alimento que estaba destinada al consumo humano fue desechada, lo que es equivalente a 1,3 billones de toneladas de alimentos al año [3]. Por otra parte, debido a que la producción en la industria de alimentos requiere un empleo intensivo de recursos y materia prima, las pérdidas generadas

a partir de los productos de dicha índole están relacionadas con impactos ambientales; esto producto de la baja eficiencia en el uso de recursos y sus efectos a nivel ecológico. Ejemplos de consecuencias antrópicas, asociadas a los aspectos ya señalados, son la deforestación, la contaminación de cuerpos acuíferos, la emisión de gases de efecto invernadero, y el transporte y gestión de residuos [4].

En relación con lo expuesto con anterioridad, esta problemática no ocurre de forma homogénea en las diversas zonas geográficas del globo. Por ejemplo, en naciones con una alta tasa de industrialización, la pérdida de alimentos tiene una magnitud cercana a la reportada en países en vías de desarrollo. No obstante, en estos últimos es observado que más del 40 % de los desechos alimentarios es generado en las etapas de producción, manejo y almacenamiento; mientras que en aquellos industrializados, más del 40 % de las pérdidas se concentran en la venta al por menor y a nivel de los consumidores (véase Figura 1.1) [3]. En lo que respecta a cifras, se estima que la cantidad de alimento desperdiciado en Europa y América del Norte comprende un rango entre 280 - 300 kg/año per cápita. Tal observación es respaldada con los resultados presentados por Stenmarck *et al.* en 2011, donde se concluyó que en Europa se estaba desechando el 20 % del total de alimento producido [3, 5]. Por su parte, en localidades de África subsahariana y aquellas ubicadas en el sureste del continente asiático, se desprendió un rango de pérdidas entre 120 - 170 kg/año. Asimismo, en Latinoamérica dichos valores ascendieron a aproximadamente 225 kg/año; cifras que son similares a las exhibidas por sectores del norte de África y Asia occidental/central [3].

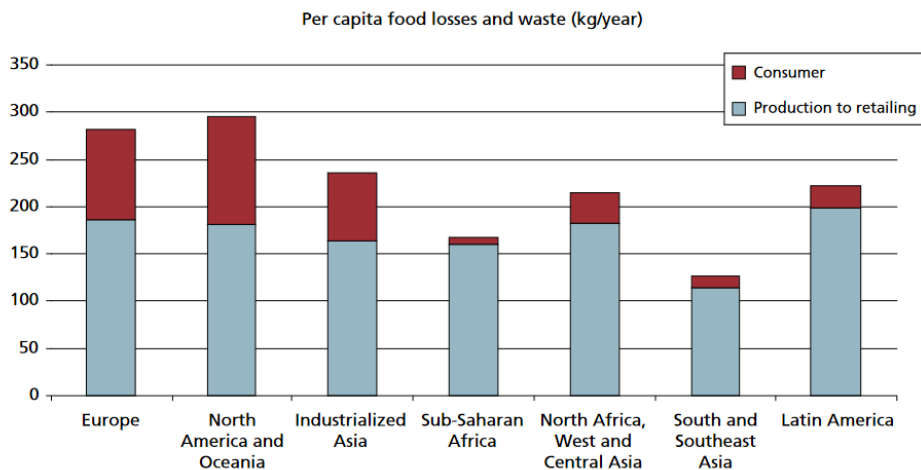


Figura 1.1: Magnitud de las pérdidas y desperdicios de alimentos per cápita, según las fases de consumo y pre-consumo. Se incluyen las principales regiones continentales [3]

Como caso puntual, los segmentos de la cadena productiva en los que se evidencia una mayor pérdida y desperdicio de alimentos en Latinoamérica corresponden a: **consumo, producción y almacenamiento**, con un porcentaje de desechos alimentarios que asciende a 28 %, 28 % y 22 %, respectivamente (véase Figura 1.2). Luego, el segmento de consumo guarda relación con las pérdidas y desperdicios que toman lugar a nivel hogar; el segmento de producción considera los desechos alimentarios generados durante el procesamiento industrial; y el segmento de almacenamiento abarca aquellos atinentes al manejo, almacenamiento, embalaje y transporte [6].

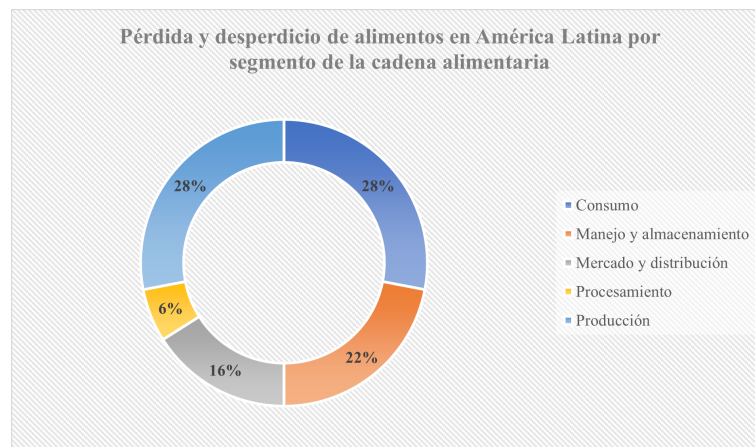


Figura 1.2: *Pérdida y desperdicio de alimentos en América Latina por segmento de la cadena alimentaria. Elaboración propia, adaptado de FAO [6]*

Ahora bien, según la FAO, las frutas y hortalizas son los alimentos que poseen un mayor porcentaje de pérdida, llegando a valores cercanos al 55 % de la producción total [7, 8]. Además, a lo largo de la línea de producción de fruta existen pérdidas que están relacionadas con factores ambientales, o bien, relacionados con el manejo del producto [7]. Las consecuencias directas asociadas a dichas perturbaciones se reflejan en la modificación de las propiedades inherentes de la fruta, e incluso, en la completa anulación de estas, conllevando a un rechazo del producto por parte del cliente y comprometiendo la seguridad alimentaria [9].

Chile no es indiferente a la problemática introducida con anterioridad, ya que es reconocido como un protagonista en lo que respecta a la industria alimentaria a escala global, siendo calificado como líder en exportaciones de productos agroalimentarios [10]. A modo de reflejar tales observaciones, la superficie de suelos destinados a cultivos en el país alcanza un total de 2.123.943 hectáreas, donde es posible encontrar una diversificación de productos, tales como cereales, tubérculos, leguminosas, productos frutícolas, vides y hortalizas [11]. Por lo tanto, dado el contexto asociado al nivel de producción agroalimentario, resulta imperante tener en consideración la pérdida y desperdicio de alimentos, pues, como fue mencionado en los párrafos iniciales, cerca de un tercio de la producción alimentaria total es desechada.

En base a lo señalado en el párrafo previo, y de acuerdo con las cifras entregadas por el Fondo Monetario Internacional (IMF) en el año 2018, el crecimiento del producto interno bruto (PIB) nacional alcanzó en promedio un 2,2 % en los últimos cuatro años [11], donde la participación del sector silvoagropecuario comprendía el 2,9 % del PIB. Según lo mostrado en la Figura 1.3, la fruticultura envuelve aproximadamente un tercio del valor agregado por la actividad silvoagropecuaria, siguiéndole con un 22 % la agricultura. Por lo tanto, se deduce que el mercado frutícola en Chile presenta retornos relevantes y constituye un pilar fundamental en la economía del país, gracias a los altos ingresos obtenidos en comparación con la inversión inicial y el coste de producción [12].

Causas que conllevan a la pérdida de productos agroalimentarios

En cuanto al origen de las pérdidas y desperdicio de alimentos en los segmentos preponderantes de la cadena alimentaria, es posible encontrar una vasta gama de causas, tales

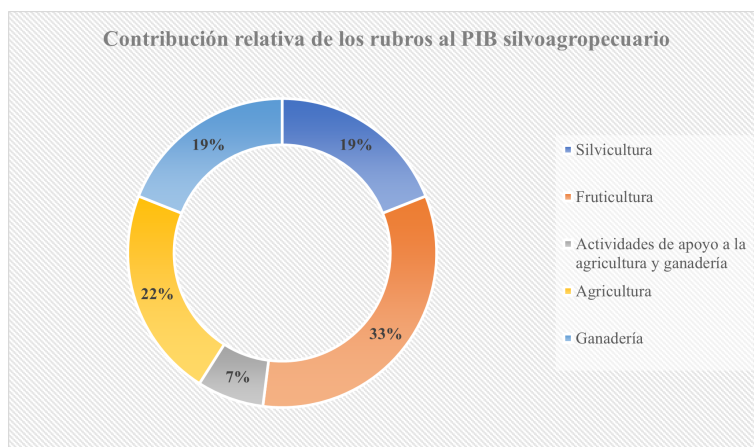


Figura 1.3: *Contribución relativa de los diferentes rubros al PIB del sector silvoagropecuario. Elaboración propia, adaptado de ODEPA [11]*

como biológicas, microbianas, bioquímicas, fisiológicas, mecánicas, tecnológicas/logísticas, relacionadas con la psicología del consumidor, entre otras [7]. Sin embargo, estas pueden variar dependiendo del contexto y de la fase del producto dentro de la cadena alimentaria. A continuación, se presentan algunos de los motivos principales que fomentan las pérdidas de alimento según las fases de producción, almacenamiento y consumo [7].

- **Pérdidas en la producción:** plagas y enfermedades; productos que no son cosechados por no satisfacer los requerimientos de calidad; daños mecánicos durante la cosecha; y contaminación de origen biológico/químico que afecta directamente la inocuidad.
- **Pérdidas en el almacenamiento:** deterioro de los productos durante su manipulación o transporte (generado por una refrigeración no adecuada, contaminación microbológica, cambio en las propiedades por reacciones oxidativas); descarte de productos por no cumplir con los requisitos estéticos; y daño fisiológico generado por condiciones ambientales.
- **Pérdidas en el consumo:** condiciones deficientes de almacenamiento; deterioro del producto por acción de microorganismos y factores ambientales; descarte de alimentos por no cumplir con los requerimientos estéticos del cliente; y, también, debido a aspectos relacionados con la psicología del consumidor.

A partir de los segmentos de la cadena alimentaria introducidos anteriormente, es posible deducir dos aspectos relevantes que contribuyen a la merma prematura de productos agrícolas: **proliferación microbológica** y **permeación de gases**. Por consiguiente, en los apartados posteriores serán abordados los principales factores que afectan la calidad de los comestibles hortofrutícolas, tales como actividad microbiana, oxidación enzimática, humedad, e influencia del etileno.

Actividad microbiana. Como fue introducido previamente, se observa que en cada segmento de la cadena alimentaria existen causas biológicas que conllevan a la pérdida de alimentos, específicamente, debido a la proliferación de microorganismos en el producto. Con respecto a esto, en alimentos de origen vegetal, tales como frutas y verduras, la naturaleza he-

terogénea en cuanto a su composición y características morfológicas tiene como consecuencia la diversificación de la microbiota de tales productos [13]. Es así como los derivados frutícolas poseen un riesgo de ser contaminados con microorganismos y, además, deteriorarse por la presencia de bacterias u hongos que podrían acelerar el proceso de maduración y posterior descomposición de los alimentos [14].

Los agentes microbianos causantes del deterioro en productos frutícolas y derivados corresponden a bacterias, levaduras u hongos [15]. Debido al bajo pH que presentan gran parte de las frutas, los últimos son considerados los principales agentes de deterioro; sin embargo, se ha evidenciado que algunas bacterias, tales como *Erwinia spp.*, *Enterobacter spp.*, *Alicyclobacillus spp.*, *Propionibacterium cyclohexanicum*, *Pseudomonas spp.*, y ciertas asociadas al ácido láctico, tienen implicaciones directas en el deterioro de las frutas [16–19].

Oxidación enzimática. La oxidación de los productos frutícolas también es una de las causantes de pérdida debido a la modificación de la textura, color y sabor de las frutas, cuyo origen está relacionado con la presencia de oxígeno en el ambiente donde está inmerso el producto alimentario. En primer lugar, existen compuestos antioxidantes, tales como fenoles, carotenos y ácido ascórbico, que son partícipes de las propiedades sensoriales inherentes a la calidad de frutas y hortalizas [20]. Sin embargo, las cualidades organolépticas podrían ser modificadas drásticamente por la aparición de pigmentos y cambios en la concentración de antioxidantes, principalmente, en el segmento de la cadena alimentaria correspondiente al almacenamiento y procesamiento.

Los cambios mencionados en el párrafo anterior guardan relación con procesos de degradación de color, los que constituyen un riesgo para la calidad del producto. Además, las cantidades iniciales de algunos fitoquímicos, tales como compuestos fenólicos y ácido ascórbico, junto con la influencia de factores externos atinentes a luz y temperatura, desencadenan la pérdida de estabilidad en el color de la fruta a través de actividad enzimática, induciendo tonalidades pardas, sabores indeseables y detrimento de nutrientes [20]. Dicho fenómeno tiene como fundamento la presencia de oxígeno, pues así se desencadena la oxidación de los compuestos fenólicos por acción de las enzimas polifenoloxidasas (PPOs) [20,21]. Luego, para dar paso al pardeamiento¹ de la fruta, los fenoles se convierten en o-quinonas incoloras mediante actividad enzimática. Estas últimas moléculas reaccionan con otras entidades, tales como quinonas, compuestos fenólicos, grupos aminos de proteínas, péptidos, aminoácidos, compuestos tiólicos y ácido ascórbico [20]. De esta forma, se da lugar a la formación de melaninas, pigmentos de alta masa molecular y color oscuro [21]. A continuación, en la Figura 1.4 se presentan las dos reacciones que cataliza la enzima PPO en presencia de oxígeno molecular: la hidroxilación de los monofenoles (actividad monofenolásica) y la oxidación de los difenoles en quinonas (actividad difenolásica).

Los orígenes del proceso de pardeamiento toman lugar, generalmente, luego de que las frutas hayan sido sometidas a operaciones mecánicas en la etapa de procesamiento/almacenamiento, pues las enzimas liberadas desde los tejidos frutícolas se contactan con los compuestos fenólicos, desencadenando las reacciones que conllevan al desarrollo de la característica pigmentación marrón. Ahora bien, tal fenómeno oxidativo es susceptible a diversos factores,

¹Refiérase al proceso por el que las frutas adquieren una tonalidad marrón producto de reacciones químicas y acción enzimática

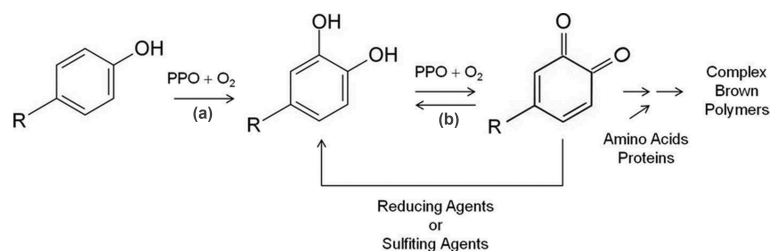


Figura 1.4: Reacciones de (a) hidroxilación y (b) oxidación, catalizadas por la enzima polifenoloxidasasa (PPO) [21]

entre ellos, el alto contenido fenólico de las frutas, la concentración de enzimas oxidasas activas, el estado de maduración del producto, la disponibilidad de oxígeno, y la interacción enzima/sustrato [22].

Humedad durante el almacenamiento. Además de las pérdidas alimentarias generadas por la acción oxidativa mediante enzimas, la humedad también es una variable que posee preponderancia dentro de los factores determinantes en la conservación de las frutas. Por ende, debido al gran porcentaje de agua presente en este tipo de producto, los cambios en la humedad relativa podrían desencadenar alteraciones morfológicas, pardeamiento, modificación del sabor, senescencia acelerada, susceptibilidad al daño por frío, desintegración de la membrana, o bien, propiciar un ambiente adecuado para la proliferación de microorganismos [23, 24].

Por otra parte, la humedad relativa recomendada para un almacenamiento apropiado de productos hortofrutícolas debería ser superior o igual al 90 % [25], no obstante, tal práctica no se suele emplear con frecuencia en los procesos de manipulación. En consecuencia, se genera una pérdida excesiva de humedad que, incluso con valores relativamente pequeños (3 - 6 %), es suficiente para potenciar el marchitamiento, arrugamiento, sequedad y merma en la calidad de las frutas [26]. Así también, una disminución sustancial de la cantidad de agua podría generar percances en el ámbito económico, sobre todo cuando la venta de los derivados frutícolas se efectúa por unidad másica. A pesar de lo declarado en el último punto, existen productos de procedencia hortofrutícola que requieren la remoción de un cierto porcentaje de vapor de agua debido al riesgo asociado a la germinación de microorganismos. Por ejemplo, se reportó que en uvas de mesa envasadas, una alta humedad relativa, así como la presencia de agua libre, fueron capaces de favorecer el crecimiento de moho gris (*Botrytis cinerea*) y de la bacteria *Erwinia carotovora*, afectando la integridad de la fruta y promoviendo su deterioro [27]. En consecuencia, debido a los puntos señalados previamente, resulta imperante minimizar la pérdida de agua excesiva y, en adición, evitar la condensación de esta en sistemas destinados a la protección de productos alimentarios.

Influencia del etileno en la maduración de frutas. Otro aspecto que influye en la pérdida de frutas es la acción de la fitohormona etileno, pues interviene directamente en aspectos relacionados con el crecimiento y desarrollo de las especies frutícolas, tales como senescencia, abscisión de los órganos de las plantas y, dentro de lo más relevante, la maduración de los frutos [28]. Con respecto a este último punto, la maduración puede ser clasificada, generalmente, en dos grupos: climatérica o no climatérica. A continuación, se presenta la respectiva definición para cada concepto:

- **Frutos climatéricos:** este tipo de fruto se caracteriza por seguir madurando incluso cuando ya ha sido separado de la planta. En primer lugar, el aumento de la tasa de respiración de las frutas, además de la biosíntesis del etileno durante el proceso de maduración de estas, desencadena el mecanismo auto-catalítico intrínseco de la fitohormona; es decir, una vez que se inicia su generación, es posible percibir un incremento natural en la producción de etileno. En consecuencia, se induce la activación de señales que conllevan a la maduración de la fruta. Luego, resulta común observar cambios en la firmeza, color, entre otras propiedades relacionadas con el índice de madurez del fruto. Además, a pesar de haber evolucionado de manera independiente, los derivados climatéricos emplean la misma hormona vegetal como señal de maduración. Esta clase de frutos suelen ser cosechados inmaduros, para luego ser almacenados y tratados con etileno, a fin de completar su proceso de maduración [29–31]. Ejemplos de ellos son: manzanas, plátanos, damascos, entre otros.
- **Frutos no climatéricos:** por el contrario, este tipo de fruto muestra un comportamiento diferente al detallado con anterioridad, pues el producto frutícola no evidencia un climaterio respiratorio durante el proceso de maduración, y tampoco experimenta una generación auto-catalítica del etileno. Por lo tanto, los frutos no climatéricos son incapaces de seguir con el proceso de maduración luego de ser apartados de la planta [29, 30]; es decir, exhiben un mecanismo de retroalimentación negativo en comparación con los frutos climatéricos (dicho compuesto no induce su propia síntesis) [32]. Ejemplos de ellos son: piñas, naranjas, uvas, fresas, entre otros.

Así, el etileno tiene como función principal la regulación del proceso de maduración en la fruta, coordinando la expresión de genes que son partícipes en procesos biológicos, tales como incremento en la respiración, producción auto-catalítica de la molécula en sí, acumulación de pigmentos, modificaciones en la textura y en los rasgos que dotan a la fruta de su calidad intrínseca [30]. En adición a lo anterior, un exceso de etileno provoca un deterioro de la fruta a un ritmo acelerado., por ende, tener un control sobre la síntesis o aplicación de dicho compuesto es imperante durante el almacenamiento post-cosecha, transporte, junto con la preservación de la vida útil y la calidad del producto [31].

1.1.2. Infecciones de índole alimentaria

La pérdida de seguridad alimentaria por causas microbiológicas es una problemática dotada de gran relevancia por el peligro que representa hacia los consumidores, pues la aparición de toxinas microbianas o patógenos constituye una amenaza a la salud de las personas y, en adición, debido al deterioro causado por la acción de microorganismos, se incurren a pérdidas de alimentos que se traducen en consecuencias económicas y ambientales [4, 15]. Por lo tanto, resulta imperante velar por la detección temprana de agentes microbianos, con objeto de controlar potenciales brotes que comprometan la integridad de las personas.

Los alimentos pueden ser contaminados por diversos agentes, tales como: sustancias químicas/biológicas, virus, parásitos, priones o bacterias, donde estas últimas constituyen una amenaza vigente debido al número de personas que afecta cada año [4]. Dentro de las bacterias responsables de causar enfermedades una vez que es ingerido el producto alimentario, se encuentra la *Salmonella bongori*. Este microorganismo corresponde a un patógeno que causa enfermedades gastrointestinales y ha sido reportado mayoritariamente en animales de

sangre fría [33]; sin embargo, también se ha registrado su presencia en el ambiente [34, 35], lo que podría traducirse en una potencial contaminación hacia alimentos que son cosechados en campos abiertos. Asimismo, *Listeria monocytogenes* se caracteriza por causar listeriosis (infección que presenta una alta mortalidad), donde su principal fuente de procedencia está asociada a alimentos crudos y superficies donde estos son elaborados [36]; no obstante, su aparición en frutas y vegetales no es indiferente, y su actividad depende de las características de la superficie, temperatura, humedad relativa, matriz de almacenamiento, entre otras [37].

En base al peligro vigente que tiene asociada la contaminación de productos alimentarios por microorganismos patógenos, y debido a las diversas causas que podrían generar contingencias en materia de seguridad alimentaria, surge la necesidad de desarrollar estrategias que impidan la proliferación de agentes microbiológicos. Como resultado a tales requerimientos, el envasado de alimentos constituye una herramienta eficaz en lo que respecta a la preservación del producto en las condiciones propicias para su consumo.

1.2. Envasado de alimentos

El envasado de alimentos constituye un pilar esencial para garantizar la seguridad y calidad de los productos alimentarios. Según lo mencionado en la Sección 1.1.1, existen diversas causas que conllevan a la pérdida y desperdicio de estos, concretamente, debido a la ausencia de mecanismos que propicien una conservación adecuada de los alimentos. A raíz de lo anterior, el envasado cumple una serie de objetivos fundamentales, tales como proteger a los alimentos de la contaminación y el deterioro; facilitar el transporte y almacenamiento; proporcionar una medición uniforme del contenido; y constituir una herramienta de información al consumidor [38].

Con el propósito de asegurar los requerimientos de calidad, el envase debe prevenir alteraciones químicas y biológicas que pudiesen afectar las propiedades intrínsecas del comestible. Por lo tanto, con objeto de impedir la influencia de agentes externos y garantizar la preservación del alimento, es imperante que la acción del envasado como barrera sea eficaz. En concordancia con tal punto, y según lo señalado en la Sección 1.1.1, existen ciertos gases que, dependiendo de su alta o baja concentración, podrían desencadenar el detrimento de productos hortofrutícolas bajo condiciones específicas. Ejemplos de lo anterior son: la oxidación enzimática de las frutas, impulsada por la presencia de oxígeno; la maduración acelerada de frutos climatéricos por un alto contenido de etileno en el sistema donde está almacenado el producto; la pérdida excesiva de humedad, que conlleva a cambios morfológicos de los productos alimentarios; y la condensación del vapor de agua generado por la transpiración en frutas, generando un ambiente propicio para la proliferación de hongos y bacterias.

En relación con el último punto abordado, la ausencia de contaminantes microbianos al momento del consumo del producto también podría verse influida por el envase. Si el material no asegura una protección adecuada alrededor del producto, la presencia de microorganismos podría contaminar el alimento y comprometer la seguridad alimentaria del consumidor. Así también, la contaminación por agentes microbianos tiene como origen el traspaso de humedad u oxígeno desde el ambiente al interior del envase [38], tal como fue mencionado en el párrafo anterior. Por ende, el material de envasado tiene que ser selectivo en cuanto a la transferencia de masa, a fin de evitar la proliferación de microorganismos que comprometan la salud del cliente.

En base a lo expuesto previamente, dentro de los materiales que han reportado un buen desempeño en la protección de productos alimentarios destacan el vidrio, el papel, el metal y el plástico [39]. Sin embargo, este último posee mayor preponderancia en el mercado debido a su bajo costo de producción, pero más importante, gracias a sus características como envase ligero y resistente [40]: aspecto que le otorga versatilidad frente a diversas aplicaciones.

1.2.1. El mercado del plástico

Los plásticos son considerados un producto de alta demanda en lo que respecta al rubro del envasado. De acuerdo con un análisis realizado el año 2019 por *PlasticsEurope* (Association of Plastics Manufacturers), los envases y la construcción representan, con un amplio margen de diferencia, el mayor mercado para el uso final de este material polimérico, pues concentran el 39,6 % y 20,4 % de la demanda total, respectivamente [41] (véase Figura 1.5). Ahora bien, en relación con el escenario europeo, se estima que, del total de plásticos producidos para

la industria de envasado, 8,2 billones de kilogramos están destinados al rubro de alimentos; cercano al 40 % con respecto al absoluto de envases de plástico [41–43].

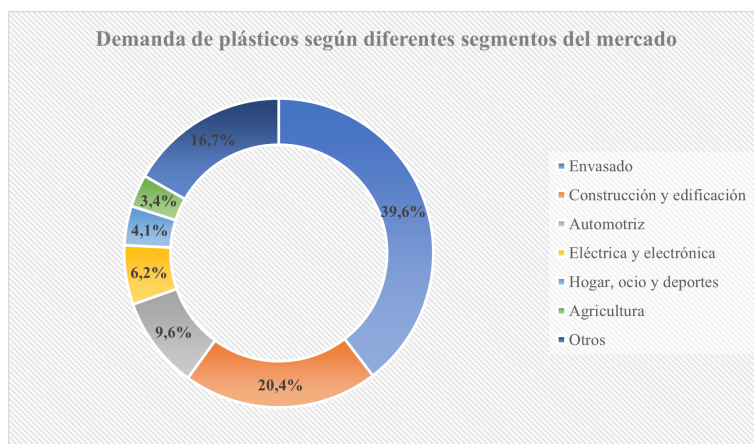


Figura 1.5: Demanda de plásticos según los principales segmentos del mercado (el rubro “otros” incluye artefactos generales, utensilios mecánicos, dispositivos medicinales y muebles). El sector de envasado abarca aproximadamente un 40 % de la demanda total. Elaboración propia, adaptado de *PlasticsEurope* [41]

Dentro del punto de vista económico en lo que respecta a plásticos, el año 2020 el mercado de estos materiales a nivel mundial tuvo una valoración de 579,7 mil millones de dólares, y es esperado que se expanda con una tasa de crecimiento anual compuesto del 3,4 %, para el período desde 2021 hasta 2028. A modo de ejemplo, ha sido observado que, en términos de ingresos, el polietileno (PE) posee la mayor cuota, con más del 25 %. Este tipo de plástico es empleado mayoritariamente en el rubro de envasado, pues es ampliamente utilizado en la fabricación de contenedores, botellas, bolsas, entre otros productos [44]. Por otra parte, el impacto de la actual pandemia (COVID-19) ha activado una mayor demanda de alimentos envasados, teniendo como consecuencia un incremento de la producción de envases fabricados a partir de PE; esto con objeto de facilitar el transporte del producto alimentario hacia los clientes, sin la necesidad de que estos asistan a un local físico para su consumo. Así, se espera que la demanda de plásticos se desplace con ímpetu hacia el envasado de alimentos.

1.2.2. Propiedades y atributos de los plásticos para envasado

En cuanto a las características requeridas para que un plástico sea un material propicio para el envasado de alimentos, es importante considerar sus propiedades mecánicas, de barrera, ópticas o de otra índole atinente con el cumplimiento de las exigencias del producto a envasar, además de su comportamiento frente a factores físicos y químicos. Dicho esto, dentro de los atributos macroscópicos relevantes que deberían ser estudiados en un material destinado al resguardo de productos alimentarios, es posible encontrar: resistencia a la tracción y al impacto, permeabilidad, estabilidad química y térmica, cualidades ópticas, entre otras. Estas, a su vez, dependerán de las propiedades moleculares intrínsecas del polímero, donde en plásticos destacan: peso molecular, entrecruzamiento de cadenas, morfología del polímero, orientación molecular, tacticidad, fuerzas intermoleculares y viscosidad en fundido otras (el detalle de estas propiedades puede ser consultado en el Anexo A.1.1).

A modo de ejemplificación, uno de los polímeros que reúne cualidades notables para ser

utilizado en el área de envasado de alimentos es el ya mencionado polietileno. Desde el descubrimiento de sus potenciales aplicaciones, esta macromolécula ha alcanzado una posición dominante como material de envasado para una amplia gama de productos de la índole alimentaria, esto debido a su costo relativamente bajo, versatilidad y facilidad con la que puede ser fabricado y procesado [45, 46]. Así pues, en el siguiente apartado se presentan los tipos de PE más empleados en la industria del envasado de alimentos, junto con sus atributos distintivos.

Polietileno

Según la densidad y el ordenamiento de las cadenas de esta macromolécula, es común encontrar diversos tipos de polietileno. Ahora bien, dentro de los más comunes para el envasado de alimentos es posible hallar: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (véase Figura 1.6 para el detalle gráfico de la conformación de las cadenas poliméricas). Sus principales diferencias radican en atributos como densidad, ramificación de las cadenas y grado de cristalinidad, influyendo directamente en las propiedades mecánicas, ópticas y de barrera [47]. A continuación, se presentan las principales características para cada tipo de PE introducido previamente [45–47].

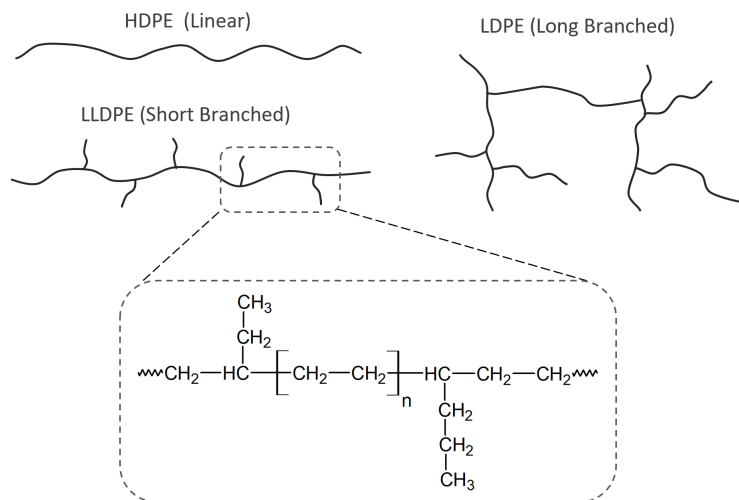


Figura 1.6: Representación gráfica de la orientación molecular para los diferentes tipos de polietileno. Tal como se aprecia, el HDPE posee una configuración lineal y escasas cadenas laterales en comparación con el LDPE (ramificaciones largas) y LLDPE (ramificaciones cortas) [46]

- **Polietileno de alta densidad:** el HDPE es un polímero de naturaleza lineal que presenta un número reducido de ramificaciones en las cadenas laterales, por lo tanto, se caracteriza por ser un material rígido. Además, debido a su alto grado de cristalinidad (entre 60 y 80 %, dependiendo del peso molecular) posee cristales más largos y uniformes, manifestando una tonalidad opaca. Dentro de sus características destaca su alta densidad (más de 0,94 g/cm³), rigidez y menor permeabilidad en comparación con otros tipos de polietileno, así como su punto de fusión cercano a 135 °C. Así, el HDPE es utilizado para aplicaciones en las que es requerido un material rígido y con alta resistencia mecánica-química.

- **Polietileno de baja densidad:** el LDPE posee un mayor grado de ramificación de las cadenas laterales, por lo tanto, la tendencia de las moléculas a empaquetarse en dominios cristalinos se reduce. Así, es más flexible y tenaz en comparación con el HDPE. Tal aspecto se traduce en una menor densidad y grado de cristalinidad (entre 40 y 60 %, dependiendo del peso molecular), así como en una disminución de la resistencia a la tracción, temperatura de deflexión térmica y punto de fusión (aproximadamente 110 °C). Como es de baja densidad, los valores relacionados con esta variable fluctúan entre 0,91 - 0,94 g/cm³.
- **Polietileno lineal de baja densidad:** con respecto a este tipo de PE, destaca que posee una resistencia similar a la del HDPE, pero evidenciando mayor flexibilidad. Su atributo principal es el gran número de ramificaciones cortas que poseen las cadenas del polímero; sin embargo, en comparación con el LDPE, son más cortas y abundantes. Las características mencionadas con anterioridad permiten que las cadenas se deslicen con facilidad entre ellas, evitando que se embrollen entre sí. Con respecto al grado de cristalinidad, la ausencia de cadenas laterales largas, así como la distribución más estrecha del peso molecular comparado al LDPE, incrementan su magnitud; esto se traduce en un aumento en la resistencia a la tracción e impacto. En relación con su aplicación, este polímero puede ser empleado como *films* delgados que manifiestan un buen desempeño ante las perturbaciones ambientales.

Los diferentes tipos de polietileno, mencionados con anterioridad, poseen una vasta gama de propiedades, cuya dependencia está influenciada por las características morfológicas y moleculares de la matriz polimérica. Cada una de las variantes tiene cualidades inherentes, lo que conlleva a que dentro de cada tipo (HDPE, LDPE y LLDPE) exista un espectro de atributos. Sin embargo, también es común el solapamiento de los rangos atinentes a las propiedades de las diversas clases de PE, tal como se observa en la Tabla 1.1. Así, se confirma que tanto el grado de ramificación como el peso molecular de las macromoléculas determinan las características mecánicas, térmicas y el comportamiento relacionado con la fluidez del polímero.

Tabla 1.1: Principales propiedades de los diferentes tipos de polietileno usados en el envasado de alimentos. Adaptado de Peacock [48]

Propiedades	HDPE	LDPE	LLDPE
Densidad [g/cm ³]	0,94 - 0,97	0,91 - 0,94	0,90 - 0,94
Grado de cristalinidad [%]	62 - 82	42 - 62	34 - 62
Módulo de Young [MPa]	1.070 - 1.380	170 - 350	260 - 900
Tensión de fluencia [MPa]	17 - 32	8 - 20	7 - 20
Tensión de rotura [MPa]	22 - 32	8 - 32	13 - 45
Alargamiento de rotura [%]	10 - 1.500	100 - 650	100 - 950
Temperatura de fusión [°C]	125 - 132	98 - 115	100 - 125

1.2.3. Diseño de nuevos materiales poliméricos para envasado

Los materiales empleados tradicionalmente en los envases de alimentos tienen como función principal constituir una barrera pasiva ante la acción de diversos factores externos, tales como alteraciones químicas y biológicas, deterioro físico del producto por manipulación mecánica, actividad microbiana, entre otros (véase Sección 1.2). Ahora bien, cuando un sistema de envasado posee diferentes funcionalidades, además de solo presentar una protección inerte contra la influencia de las condiciones externas, es denominado **envasado activo**. Por ejemplo, en esta categoría es común encontrar envases que liberan agentes antibacterianos en la superficie de los alimentos, con objeto de inhibir la proliferación de microorganismos y avalar una vida útil más larga, al tiempo que se garantiza su calidad, seguridad e integridad [49–51].

Según el reglamento europeo N° 450/2009, el envasado activo se define como un sistema que interactúa con el alimento a través de la incorporación de elementos que liberan o absorben sustancias en el producto envasado, o bien, en el entorno que lo rodea [52]. El envasado activo puede ser dividido en: **sistemas de liberación activa** (emisores), que se caracterizan por añadir compuestos al producto de interés o al espacio circundante; y **sistemas de eliminación activa** (absorbentes), cuya función es remover compuestos indeseables presentes en el alimento o en el entorno en sí [51]. A continuación, en la Figura 1.7 se muestra una representación gráfica de los sistemas mencionados con anterioridad.

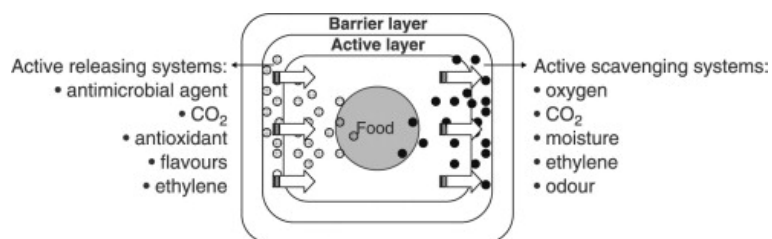


Figura 1.7: Representación gráfica de los sistemas de envasado activo por liberación de compuestos y por eliminación de sustancias no deseadas, ya sea en el producto alimentario o en el entorno [53]

En materia referente a las tecnologías que evidencian los diferentes sistemas de envasado activo de alimentos, resulta común encontrar *sachets* que deben ser añadidos de forma adicional al envase alimentario; ya sea en el caso de absorbentes de oxígeno, humedad y etileno, o bien, aquellos relacionados con la liberación de agentes antimicrobianos o de dióxido de carbono. No obstante lo anterior, existen problemáticas asociadas al empleo de *sachets*, tales como riesgo de rotura accidental, ingesta de los compuestos activos por parte del consumidor y adición de etapas de envasado [53].

Los inconvenientes revelados en el párrafo anterior, con respecto al uso de *sachets*, han dado lugar al desarrollo de nuevas tecnologías que buscan incorporar materiales activos de forma directa en la matriz polimérica de los envases utilizados en la industria alimentaria. Sin embargo, para llevar a cabo tal objetivo se requiere que los agentes activos, una vez que estén insertos en el polímero, mantengan su funcionalidad y actividad; del mismo modo, la matriz polimérica debe conservar sus propiedades térmicas, mecánicas y de barrera [54]. Con tales antecedentes, la nanotecnología posee un gran potencial para satisfacer los requerimientos de un envasado activo eficaz, puesto que, la cantidad de agentes activos necesaria para cumplir con la preservación del producto alimentario, en comparación con el homólogo de microescala,

sería menor. Esto es posible gracias al incremento del área superficial de las partículas en escalas nanométricas, además de las propiedades intrínsecas de los nanomateriales [55].

En relación con lo expuesto previamente, los nanomateriales ofrecen funciones activas para el envasado de productos pertenecientes a la industria alimentaria, presentando una amplia variedad de mecanismos que contribuyen a inhibir la proliferación de microorganismos, así como reducir la permeabilidad de gases que podrían afectar la calidad del alimento. Algunos ejemplos relacionados con agentes activos, que tienen un buen desempeño cuando son aplicados en proporciones nanométricas, son: **nanopartículas (NPs) inorgánicas** con actividades antibacterianas; **nanotransportadores** que contienen sustancias bioactivas; y **sistemas de captación** de oxígeno y etileno basados en nanomateriales activos [51].

Sistemas de envasado antimicrobianos

En la Sección 1.1.1 fue mencionado que una de las principales causas que conlleva a la pérdida de alimentos, y al desarrollo de patologías infecciosas en humanos, guarda relación con la actividad microbiana. A raíz de este alcance, el envasado de alimentos ha experimentado un nuevo enfoque en lo que respecta al diseño, pues, dentro de sus diversas funcionalidades, prima la inhibición de microorganismos patógenos que comprometan la seguridad alimentaria y conlleven a un deterioro del producto. Por lo tanto, en las últimas décadas ha aumentado el interés de la comunidad científica por el desarrollo de estos sistemas de envasado, ya que constituyen un complemento a la protección brindada por los envases convencionales, además de contribuir al control de la actividad bacteriana [51, 53–55].

En la Figura 1.8 se muestran los tres principales mecanismos de acción en los sistemas de envasado antimicrobianos [51, 53], cuya definición es introducida a continuación:

- **Sistemas liberadores de agentes antimicrobianos:** este tipo de sistema **requiere un contacto directo** con el producto alimentario y, además, depende de diversos variables, tales como difusividad, solubilidad y estabilidad del agente activo; siendo imperante que la concentración de este sea mayor a la concentración inhibitoria mínima², con objeto de extender la vida útil del producto. Un ejemplo son los ácidos orgánicos, cuyo principio de funcionamiento se basa en el transporte desde el envase hasta la superficie del alimento, donde experimentan una transferencia por difusión.
- **Sistemas liberadores de agentes antimicrobianos volátiles:** este tipo de sistema **no requiere un contacto directo**, y es propicio para aplicaciones de envasado para alimentos porosos, en polvo o de forma irregular; siempre que el producto no esté en contacto con el *film*. En esta clasificación es posible encontrar extractos de especias y hierbas, cuya finalidad es ser esparcidos desde el envase hasta el espacio libre, con objeto de experimentar una absorción por parte de los alimentos.
- **Polímeros antimicrobianos no migratorios:** esta categoría comprende compósitos poliméricos que incluyen agentes antimicrobianos en su matriz. Al igual que en el primer sistema, se requiere un contacto directo con el producto alimentario, pues las partículas con propiedades antibacterianas no migran hacia el exterior. Así también, en esta clase

²Refiérase a la concentración más baja de un agente antimicrobiano que impide el crecimiento o la proliferación de microorganismos

se abordan *films* con modificaciones en su superficie para potenciar la actividad contra organismos patógenos, o bien, matrices poliméricas que tienen propiedades intrínsecas.

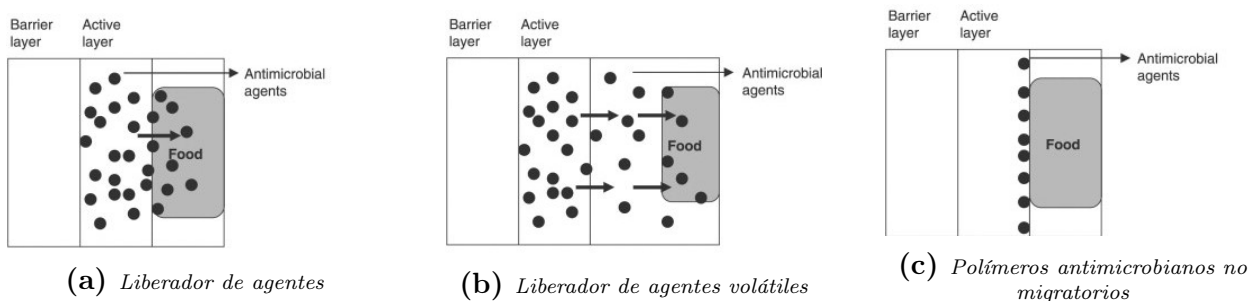


Figura 1.8: Principales sistemas de envasado antimicrobianos empleados en la industria alimentaria: (a) liberación de agentes antimicrobianos sobre el alimento; (b) liberación de agentes antimicrobianos en el espacio libre; y (c) polímeros antimicrobianos no migratorios [53]

Como ya fue introducido en el último punto, un compuesto es el resultado de la combinación física entre dos o más fases químicamente diferentes en una escala microscópica. Su conformación está dada por una matriz que rodea a la fase dispersa (usualmente partículas activas), siendo estas separadas por una interfase. Así, con objeto de potenciar las propiedades del material compuesto en comparación con los atributos originales, se requiere que la interacción entre las fases sea estable y robusta [50]. Por otra parte, cuando la dispersión de partículas está nanoestructurada, el sistema es considerado un nanocompuesto, incluyendo los agentes antimicrobianos con proporciones nanométricas.

Debido a la actividad evidenciada por los compósitos poliméricos en materia de supresión bacteriana, el estudio de estos materiales se ha incrementado últimamente [50]. Si bien las propiedades inherentes de las NPs poseen gran relevancia en la actividad antimicrobiana provista por los sistemas de envasado, para el caso de los polímeros no migratorios también es relevante conocer los atributos de la matriz polimérica resultante al ser mezclada con la NP, pues los mecanismos de acción relacionados con la inhibición de la proliferación bacteriana dependen de la interacción compósito-microorganismo.

Control de permeación

Además de los atributos antimicrobianos que entrega el envasado activo, el control de permeación es una propiedad física relevante en lo que respecta al diseño de materiales poliméricos con enfoque en envasado [56]. Por una parte, el transporte de fluidos a través de membranas poliméricas es iniciado mediante un gradiente de presión, temperatura, o bien, concentración. Luego, el mecanismo que permite la difusión del gas o líquido tiene como base tres etapas: (1) la presencia de las moléculas del fluido en la zona del polímero donde existe un mayor potencial con respecto a las variables ya mencionadas (presión, temperatura o concentración); (2) la difusión molecular a través de la membrana polimérica; y (3) la desorción de las moléculas hacia el área que posee un potencial inferior. Ahora bien, como la difusión a nivel molecular es un fenómeno que ocurre con tasas relativamente lentas, esta es la encargada de determinar la velocidad a la que transcurre el proceso de permeación [56].

A modo de ejemplificación, para el envasado de productos hortofrutícolas se requieren condiciones específicas que gobiernen el medio en el que estará inmerso el producto alimentario.

Un ambiente con un bajo contenido de humedad fomentará el deterioro del producto, mientras que el caso contrario facilitará la proliferación de microorganismos. Así también, una baja propiedad de barrera en cuanto a la difusión de oxígeno desencadenará las reacciones de oxidación enzimáticas, pero el escenario opuesto podría potenciar el deterioro de frutos que requieran una alta tasa de oxígeno para sus procesos respiratorios [25, 26].

Ahora bien, en relación con materiales poliméricos empleados en el envasado de alimentos, estos ya cuentan con propiedades inherentes que no pueden ser modificadas para adaptarse a las condiciones requeridas por el producto de interés. No obstante, debido al creciente estudio y desarrollo de NPs, una opción viable para mejorar la selectividad de las matrices poliméricas en lo que respecta a permeabilidad a gases, es la inclusión de NPs como relleno. De este modo, según los atributos intrínsecos que estas puedan aportar al polímero original, el compuesto resultante podría mantener sus propiedades originales, pero adquiriendo una mejoría en las propiedades de barrera a gases. Dicho esto, en la siguiente sección serán introducidas las NPs y cómo sus propiedades podrían contribuir al diseño de envases de alimentos que se adhieran a las directrices correspondientes a seguridad alimentaria.

1.3. Nanopartículas

Debido a que algunas matrices poliméricas no poseen propiedades antimicrobianas intrínsecas, la inclusión de agentes antimicrobianos externos es fundamental para propiciar las características propias del envasado activo. Los agentes antimicrobianos más conocidos son aquellos compuestos naturales químicamente modificados, tales como antibióticos β -lactámicos, cefalosporinas y carbapenémicos [57]. Así también, existen productos de origen natural y sintético que son empleados con el mismo fin; por ejemplo, aminoglucósidos y sulfamidas, respectivamente. No obstante, debido al uso intensivo de dichos compuestos, los diversos microorganismos patógenos (específicamente bacterias) han desarrollado resistencia ante la aplicación de agentes bactericidas o bacteriostáticos. Esto se traduce en una problemática asociada a la prevalencia de algunas enfermedades infecciosas, convirtiéndose en uno de los mayores desafíos en cuanto a la seguridad alimentaria [58].

El desarrollo de nuevas estrategias, con objeto de controlar e inhibir la proliferación de microorganismos patógenos, se ha visto potenciado por los fenómenos de resistencia mencionados en los párrafos previos. Así, han surgido diversos materiales en escalas nanométricas como nuevos agentes antibacterianos, cuyas propiedades distinguibles, en comparación con los clásicos compuestos antimicrobianos orgánicos, guardan relación con una alta relación superficie volumen. Tal atributo da lugar a la aparición de nuevas propiedades mecánicas, químicas, ópticas, eléctricas y magnéticas que difieren de aquellas evidenciadas por el *bulk* del material. Sin embargo, dentro de los aspectos más relevantes de las NPs destaca su gran desempeño en materia antibacteriana [59,60]. Por otra parte, los mecanismos y vías en que las NPs interactúan con los microorganismos, a fin de generar su inhibición, dependen de cada cepa bacteriana, así como de las propiedades intrínsecas de los agentes antimicrobianos. Por lo tanto, el rol de la pared celular de las bacterias y cómo esta se relaciona con la superficie de las NPs, genera un efecto sinérgico en lo que respecta a la actividad antimicrobiana (véase Anexo B).

1.3.1. Mecanismos antimicrobianos de las nanopartículas

Como ha sido detallado a lo largo de esta sección, las propiedades y mecanismos de acción antibacterianos por parte de las NPs dependen de diversos factores, siendo esta una de las razones por las que aún no existe una comprensión total del comportamiento de estas ante la presencia de microorganismos. No obstante lo anterior, se ha reportado que la muerte celular de las bacterias mediante la acción de NPs puede ser desencadenada por la generación de ROS, liberación de iones, efecto fototermal, interacción de los agentes biocidas con la membrana celular, y reacciones de Fenton: cada uno de ellos comprende procesos complejos e intrínsecos a la naturaleza de los agentes bactericidas [61,62]. Así, en el siguiente apartado, se mencionan los mecanismos principales que guardan relación con el trabajo de memoria; no obstante, el detalle de las otras vías antimicrobianas puede ser consultada en el Anexo B.3.

Generación de especies reactivas de oxígeno

Las NPs pueden adherirse en la membrana de las bacterias mediante interacciones electrostáticas, e irrumpir la integridad de la pared celular. Así, surge el término de nanotoxicidad, cuyos orígenes están relacionados con la inducción de estrés oxidativo por la formación de

radicales libres, es decir, la presencia de especies reactivas de oxígeno (ROS) tras la administración de agentes germicidas en microorganismos patógenos (véase Figura 1.9) [58]. Dentro de los materiales nanoestructurados que se adhieren a tal mecanismo se encuentran: NPs metálicas y derivados en forma de óxidos, semiconductores, materiales basados en carbono, entre otros.

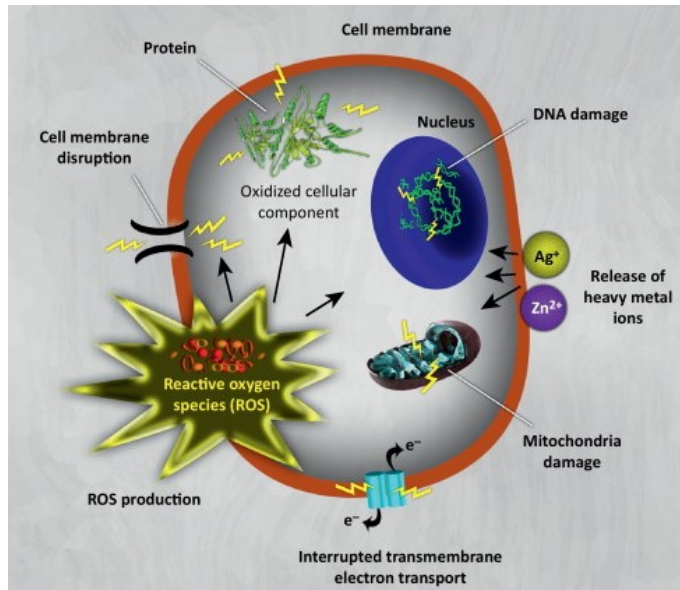


Figura 1.9: Mecanismos antibacterianos basados en la toxicidad de las nanopartículas. Las diversas NPs y sus iones (por ejemplo: plata y zinc) pueden generar radicales libres, dando lugar a la inducción de estrés oxidativo mediante la acción de ROS. Por otra parte, se aprecia que los iones Ag^+ y Zn^{2+} actúan directamente como agentes tóxicos sobre la membrana. Todo esto se traduce en un daño irreversible a las células bacterianas [58]

La generación de ROS desencadenada por NPs, específicamente aquellas de naturaleza metálica, es un mecanismo de acción importante en términos de efectividad antimicrobiana. Las ROS están constituidas por oxidantes efímeros, tales como radicales superóxidos ($\cdot O_2^-$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radicales hidroxilos ($\cdot OH$), y oxígeno singlete (1O_2) [63]. Ahora bien, como consecuencia de la alta reactividad de las especies ya mencionadas, los componentes de las células bacterianas podrían sufrir deterioro irreversible, por ejemplo, en su membrana celular, peptidoglucano, ADN, mRNA, ribosomas y proteínas. Además, las ROS tienen un potencial de inhibición hacia procesos fundamentales que involucran transcripción, traducción, actividad enzimática y cadenas de transporte de electrones [64]; por ende, tal mecanismo constituye una vía eficaz para propiciar la muerte de microorganismos bacterianos.

Con objeto de comprender la generación de ROS en NPs, es necesario introducir el mecanismo fotocatalítico que da lugar a la formación de pares electrón/hueco (e^-/h^+), cuyo objetivo radica en desencadenar las fotoreacciones que darán lugar a la generación de radicales oxidantes, lo que constituye una de los fundamentos para propiciar una supresión bacteriana eficaz. El proceso comienza cuando las NPs semiconductoras son irradiadas con un haz energético superior o igual a la brecha de energía, potenciando el transporte de electrones desde la banda de valencia a la de conducción; en consecuencia, tiene lugar la formación de pares e^-/h^+ [65–67] (véase Figura 1.10). En una reacción catalítica, con objeto de generar

la actividad redox, la parte inferior de la banda de valencia y la parte superior de la banda de conducción requieren ser más negativas y positivas que el potencial de reducción (P_{red}) y el potencia del oxidación (P_{ox}), respectivamente. Luego, la diferencia entre ambos potenciales es producto del cambio global en la energía libre de Gibbs (ΔG) [65]. Por consiguiente, cuando el material que actúa como fotocatalizador se adecua a las condiciones termodinámicas de la reacción, la actividad redox es desencadenada. Así también, una vez que son emitidos los electrones fotogenerados, solo cuando los h^+ vuelvan a combinarse con los e^- , o bien, con los sitios activos de las especies reactivas, entonces la reacción redox verá su culminación [65].

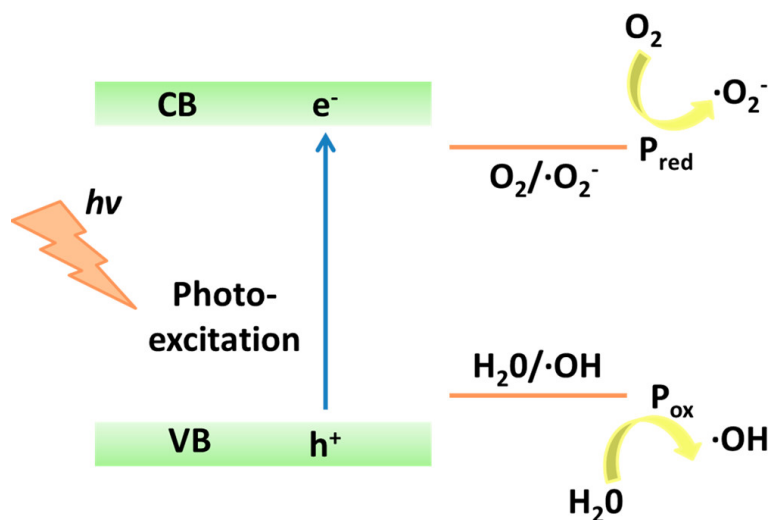


Figura 1.10: Estructura electrónica del proceso de fotocatalisis en un material semiconductor. Se incluyen las reacciones fotocatalíticas principales y la generación del par electrón/hueco producto de un estímulo de luz [65]

En resumen, la producción de ROS es generalmente propiciada por la **actividad fotocatalítica** de ciertas NPs, como parte del resultado proveniente de una reacción de reducción incompleta entre los pares e^-/h^+ excitados por la luz [65, 68]. A continuación, en las Ecuaciones 1.1 - 1.5 se presentan las reacciones que conllevan a la producción de ROS mediante acción fotocatalítica, e interacciones entre los pares e^-/h^+ con las moléculas de agua y oxígeno que son partícipes de la vecindad:



Por consiguiente, cuando se tienen niveles de energía propicios en lo que respecta a la banda de conducción (CB) y de valencia (VB) para los nanomateriales, la eficiencia en la transferencia de carga fotoinducida evidencia una mejoría, teniendo como resultado la inhibición de la recombinación de pares e^-/h^+ . Además, los estados de separación de carga resultantes

presentan tiempos de vida prolongados, con objeto de favorecer la generación de ROS para la eliminación de bacterias [62, 69, 70].

Desde otra perspectiva, estas especies reactivas de oxígeno también pueden ser generadas a nivel intracelular. En materia fisiológica, las ROS son generadas como respuesta natural al metabolismo normal del oxígeno, además de desempeñar un rol relevante en diversas vías de señalización celular [71]. No obstante lo relatado previamente, luego de la exposición de las células bacterianas a NPs, la generación intracelular de ROS puede aumentar significativamente debido a factores exógenos, propiciando un ambiente con un alto estrés oxidativo. En relación con este punto, las posibles explicaciones de origen mecánico que dan lugar a los estallidos de ROS en el interior de la célula radican en los iones metálicos liberados por las NPs, pues promueven la sobre-expresión de ROS al perjudicar la respiración mitocondrial [72, 73].

Si bien la constante formación y desintoxicación de ROS celulares contribuye a alcanzar un estado redox equilibrado en condiciones normales, también puede conducir a un desequilibrio entre la generación y degradación de ROS producto de la sobreproducción de dichos compuestos oxidativos, o bien, a un deterioro del sistema que prevé la oxidación. Tal fenómeno conlleva a un incremento de los niveles intracelulares de ROS que exceden la cota de tolerancia celular, en consecuencia, se crea un ambiente idóneo para el estrés oxidativo [72–75]. Por ejemplo, Wang *et al.* [74] estudió un sistema de titanio (Ti) incrustado con NPs de plata (Ag–NPs/Ti), donde se evidenció que los electrones del Ti pudieron viajar a través de las NPs de Ag con objeto de perturbar el proceso de transferencia de electrones y, en adición, inducir una anomalía en la producción intracelular de ROS. Tales sustancias reactivas pueden operar en conjunto con aquellas en solución (extracelular) a fin de potenciar la acción biocida. A continuación, en la Figura 1.11 se presentan las vías para la transferencia de electrones y la producción de ROS a nivel intra/extracelular.

Cabe destacar que las NPs de óxidos metálicos no muestran altos niveles de iones libres en la solución, por lo que es posible que la eficacia antibacteriana se deba a este mecanismo [61]. Por ejemplo, se ha reportado que NPs derivadas de óxidos metálicos, como es el caso del CuO, pueden ingresar a las células bacterianas con objeto de inactivar enzimas y, por consiguiente, generar H_2O_2 para causar la muerte celular [76]. Así también, el ZnO tienen como mecanismo principal de toxicidad la generación de ROS; mientras que las NPs de Ag evidencian el mismo comportamiento y, en adición, pueden liberar iones que actúan en la supresión de bacterias [63, 77, 78].

Interacciones con la membrana celular: el caso de nanopartículas de carbono

De forma preliminar, fue introducido que el tipo de NP influye en el mecanismo de acción para generar la muerte en bacterias. El contacto físico entre los agentes antimicrobianos y la membrana celular puede conllevar a un estrés oxidativo; ya sea dependiente o independiente de las ROS. En base a esta vía de supresión microbiana, se han reportado tres etapas que inicialmente fueron propuestas para nanomateriales basados en carbono: unión de la NPs y las bacterias; disrupción de la membrana; e inactivación de las estructuras celulares más importantes, además del deterioro de componentes internos [79]. Asimismo, en cuanto a NPs, los mecanismos que comprenden la interacción de estas con la membrana celular son impulsados mediante diversas fuerzas, tales como interacciones de Van der Waals, cargas electrostáticas, atracciones hidrofóbicas, entre otras [80].

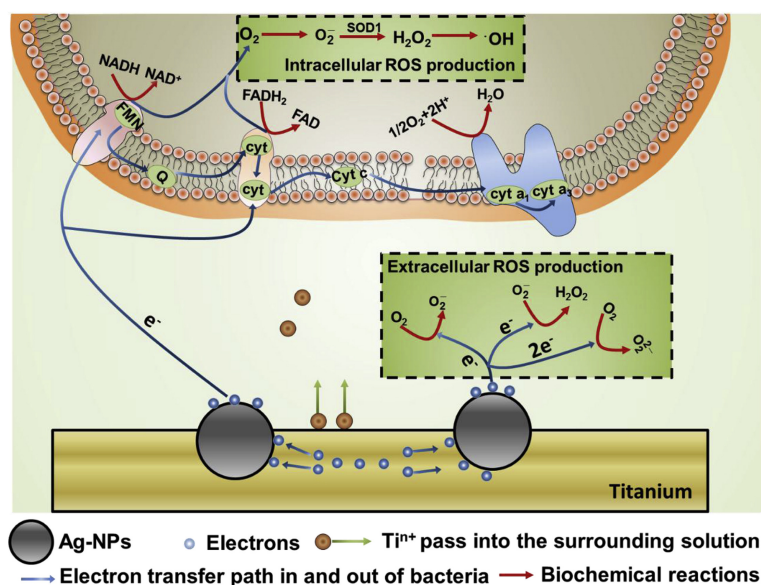


Figura 1.11: Generación de estrés oxidativo en la solución circundante y dentro de la bacteria. Los electrones generados a partir de las nanopartículas podrían ingresar en las células y perturbar las funciones de la cadena respiratoria, generando un incremento en la producción intracelular de ROS. Los electrones también son capaces de interactuar con el O_2 para aumentar las ROS a nivel extracelular [74]

Dentro de los ejemplos más relevantes en cuanto a las interacciones de las NPs con las membranas celulares, se encuentra la estructura sp^2 del carbono. Particularmente, las nanoláminas de grafeno contribuyen a la creación de interacciones fuertes con los lípidos que comprenden las membranas bacterianas, facilitando el deterioro de estas [80]. Así también, para el caso del óxido de grafeno (GO), se ha reportado que el tamaño y la rugosidad de la superficie de las nanoláminas es determinante en materia de eficacia antibacteriana; es decir, partículas pequeñas de GO con alta densidad han evidenciado un gran desempeño contra las bacterias, debido a la presencia de defectos, tales como “arrugas” que favorecen la adhesión de microorganismos con diámetros coincidentes [81]. Asimismo, debido a la escala nanométrica de las partículas, estas podrían interactuar directamente con la pared celular bacteriana, donde la presencia de bordes afilados en el nanomaterial conllevaría a una tensión significativa en la membrana, interrumpiendo y dañando la estructura celular exterior y, a su vez, provocando la liberación del contenido citoplasmático. Esta conducta se explica por la deformación mecánica de la membrana, la que es producida a partir de la formación de poros luego de que el microorganismo haya interactuado con el agente bactericida. Por consiguiente, se genera un desequilibrio en la presión osmótica y se da paso a la ruptura de la célula [82].

1.4. Disulfuro de molibdeno

En particular, durante los últimos años, el disulfuro de molibdeno (MoS_2) ha generado un gran interés en la comunidad científica, quedando demostrado a través del incremento en el número de estudios enfocados en sus aplicaciones [83]. Esto es debido principalmente a sus propiedades eléctricas; su actividad como agente de intercalación, es decir, la capacidad de aceptar intercalados de diferentes tamaños, desde pequeños iones de litio hasta macromoléculas; y su utilización como lubricante seco [84]. Además, presenta propiedades antimicrobianas y su estructura laminar actúa como un agente de refuerzo en compósitos poliméricos. Este compuesto inorgánico pertenece a los dicalcogenuros de metales de transición (TMD), cuya formación está dada por las monocapas unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, y posee una estructura de capas hexagonales que le dotan de características morfológicas similares al grafito, presentado una alta temperatura de fusión cercana a los $1.185\text{ }^\circ\text{C}$ [85].

De forma particular, una capa de MoS_2 manifiesta potencial como semiconductor análogo al grafeno, permitiendo su empleo en diversos ámbitos, tales como dispositivos transistores, tareas de detección biológica/química y la capacidad de superconducción en su superficie cuando es dopado con un campo eléctrico [84]. Tal motivación ha guiado a hallazgos empíricos que demuestran la eficacia de la exfoliación del MoS_2 para mejorar sus propiedades semiconductoras, transformando la brecha de banda indirecta del *bulk* de este inorgánico ($\sim 1,23\text{ eV}$) en una brecha de banda directa ($\sim 1,8 - 1,9\text{ eV}$) [86,87]. En cuanto a estos últimos términos introducidos, la brecha de banda corresponde a la mínima diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, sin embargo, estas podrían no coincidir en relación con el valor del *momentum* del electrón. Así, en un semiconductor de banda directa, ambas partes de sus respectivas bandas se encuentran en el mismo valor de *momentum*; mientras que en uno de banda indirecta, el valor del *momentum* difiere [87,88].

Por otra parte, el *bulk* de MoS_2 está conformado por monocapas de azufre-molibdeno-azufre (S–Mo–S) intercaladas que se unen por interacciones débiles de Van der Waals, tal como fue expuesto en el párrafo inicial. Esto conlleva a que la disposición de los seis átomos de azufre, con respecto al molibdeno, influya en las fases termodinámicas de este compuesto inorgánico. En consecuencia, es posible hallar la fase 2H, que es termodinámicamente estable y los átomos de S están coordinados en forma prismática trigonal; en cambio, la fase 1T se caracteriza por ser metaestable³ y presentar átomos de S coordinados en forma octaédrica (véase Figura 1.12) [89,90].

Ahora bien, a pesar de que la fase 1T posee una configuración atómica más densa y presenta mejor conductividad electrónica en el plano basal, la estructura 2H tiene la ventaja de ser más fácil de trabajar, gracias a su capacidad de sufrir modificaciones de forma controlada y a su comportamiento estable. Además, la preparación del 1T- MoS_2 es más complicada en comparación con la fase 2H, debido a la naturaleza metaestable del primero [91].

³Dígase de un sistema que mantiene un equilibrio aparente, sin embargo, puede manifestar una transición a un estado más estable

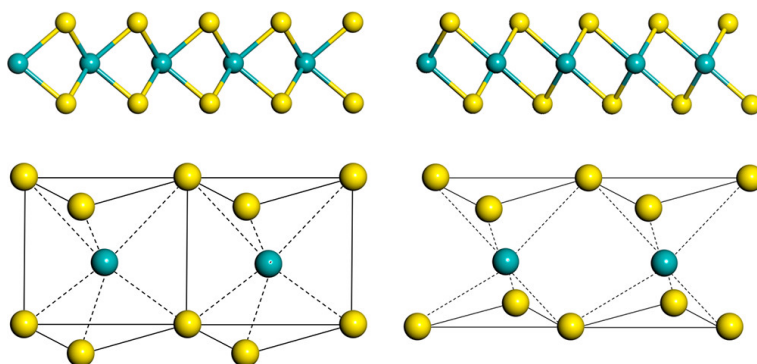


Figura 1.12: Representación esquemática de las fases estructurales del MoS_2 : en la izquierda, se presenta la fase $2H$; en la derecha, la fase $1T$. Los colores celeste y amarillo están asociados a los átomos de molibdeno y azufre, respectivamente [89]

1.4.1. Exfoliación del disulfuro de molibdeno

La exfoliación de nanoláminas de MoS_2 ha contribuido a la modificación de las propiedades de este compuesto inorgánico, pues la nanoestructura resultante de las monocapas del MoS_2 se caracteriza por presentar un aumento en el número de bordes de azufres expuestos y, además, posee como atributo la capacidad de disminuir la resistencia a la conductividad [92,93]. Si bien han sido sugeridos diversos procedimientos para llevar a cabo la obtención de nanoláminas de MoS_2 , tales como métodos en fase líquida, mecánicos, químicos o hidrotermales (el detalle de estos puede ser revisado en el Anexo B.4.1), en la siguiente sección solo se abordará el primero de estos, pues es considerado eficiente, reproducible y escalable, siendo capaz de generar un gran número de capas exfoliadas de MoS_2 . Además, permite el empleo de solventes no tóxicos y metodologías de fácil implementación [92].

Exfoliación en fase líquida

La exfoliación asistida por solventes es una técnica que destaca por la generación de monocapas, o en su defecto, un bajo número de capas de nanoláminas (usualmente menor a 10) en comparación con el *bulk* del material en estudio. Además, posee un buen rendimiento y facilidad en lo que respecta a la producción de NPs; así como la capacidad de mantener la integridad estructural y electrónica intrínseca del compuesto exfoliado, gracias a la omisión de reacciones químicas que pudieran conllevar a anomalías en su plano basal [92,94]. Ahora bien, las nanoláminas tienden a reagruparse tras la exfoliación si es que no está presente un agente estabilizador. Por lo tanto, suele ser requerida la acción de compuestos, en forma de polímeros o tensioactivos, que promuevan la estabilización de las NPs en solución. Así, un solvente ideal es aquel que contribuye tanto al proceso de exfoliación como a la estabilidad de la suspensión resultante.

En la Figura 1.13 se presentan gráficamente los pasos para llevar a cabo un proceso de exfoliación en fase líquida. Primeramente, toma lugar la inmersión de los materiales 2D en el solvente; luego, estos son exfoliados mediante técnicas de ultrasonido; y finalmente, es requerida la estabilización de las nanoláminas en solución [95]. Así, a través de la cavitación acústica potenciada por el ultrasonido, se induce la formación, crecimiento y colapso de microburbujas, cuya función radica en proporcionar ondas de choque en la superficie del material con objeto de generar la exfoliación [96].

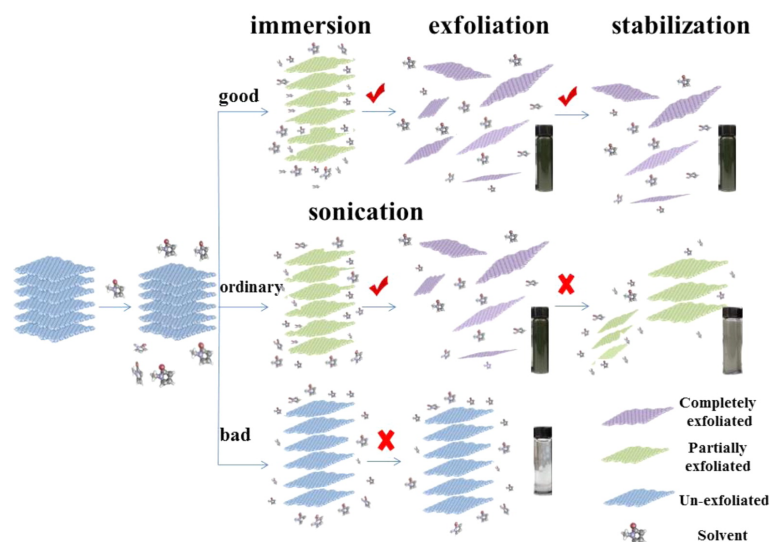


Figura 1.13: Mecanismo de exfoliación en fase líquida propuesto por Shen *et al.* En él se presentan los pasos fundamentales de este proceso: (1) inmersión de solventes y materiales 2D; (2) exfoliación de los materiales 2D; (3) estabilización de los materiales 2D exfoliados [95]

Un aspecto relevante para la exfoliación en fase líquida (LPE), es la optimización de los parámetros que influyen en el proceso de obtención de nanoláminas. La elección de disolventes, la concentración inicial de la solución, el tiempo de exfoliación y la configuración de la centrifugación son factores importantes para determinar las características resultantes de las nanoláminas [97]. En base a lo anterior, Kaur *et al.* [98] estudió la preparación de nanoláminas de MoS₂ a través del empleo de agua como medio de dispersión, esto con objeto de utilizar metodologías ecológicas y que posean como base un solvente con características compatibles con el contexto biológico nativo, es decir, cuyo enfoque radique en las células humanas. Como resultado, luego de optimizar los parámetros más relevantes para la exfoliación, se obtuvo una dispersión estable por un período de hasta tres semanas. Además, mediante la variación de la fuerza centrífuga, fue posible conseguir un tamaño y grosor de nanoláminas controlado: la producción fue restringida entre dos y cinco monocapas.

Así también, una de las técnicas promisorias para exfoliar materiales, y que ha demostrado eficacia en la obtención de monocapas, es mediante la asistencia de quitosano (CS). En primera instancia, el MoS₂ posee un carácter hidrofóbico, por lo tanto, cuando es dispersado en solución acuosa, existe una alta probabilidad de que las NPs formen aglomerados posterior a la exfoliación mecánica; esto, debido a las interacciones hidrofóbicas-hidrofóbicas entre sus capas [99]. Como el CS es un biopolímero catiónico, puede interactuar con las nanoláminas de MoS₂ con carga superficial negativa. Dicha coacción electrostática es posible gracias a la nube electrónica polarizable de átomos de azufre superficiales, lo que podría generar un incremento local de la densidad de carga negativa debido al fenómeno de inducción por la presencia de partículas con carga positiva [100,101]. En efecto, se obtiene un comportamiento estable de la suspensión como resultado del debilitamiento de las fuerzas de Van der Waals entre las capas del bulk del MoS₂, donde la intercalación del CS en ellas disminuyó la interacción hidrofóbica entre las nanoláminas, impidiendo así la reagrupación de las mismas [99, 102–104].

Asimismo, a fin de estudiar la exfoliación del MoS₂ en un medio acuoso, Rodríguez *et*

al. [105] demostró la estabilidad de la dispersión de nanoláminas mediante el empleo de agua pura y acetona como solventes. El método utilizado tuvo como principio de funcionamiento la técnica de ultrasonido, que resultó estar regida principalmente por mecanismos de cavitación inducidos por ultrasonido, por ende, la viscosidad y volatilidad del medio fue relevante en los resultados obtenidos luego del proceso de exfoliación. Tal aspecto se explica por la limitación en los tamaños alcanzados por las burbujas formadas, influyendo en la cantidad de energía liberada durante la cavitación. Dicho fenómeno le otorga ventaja al agua como solvente (menor volatilidad y mayor viscosidad), pues se evidenció que los cristales de MoS₂, conseguidos a través de LPE en medio acuoso, muestran láminas más finas y están mejor dispersados en comparación con aquellos extraídos desde un medio con base en acetona. De esta forma, fue generado un proceso sonofísico/sonoquímico dual, cuya acción conllevó a la funcionalización de los bordes de MoS₂ con átomos de H proporcionados por la molécula de H₂O (formación de tioles), propiciando condiciones estables para la dispersión [105, 106].

En base a los antecedentes detallados con anterioridad, para el desarrollo del presente trabajo fue seleccionada la vía de exfoliación a partir de ultrasonido con asistencia de quitosano. La razón de dicha selección se fundamenta en la simplicidad y no toxicidad del método aludido [99] (véase Anexo B.4.2), además de su capacidad para evitar la reagrupación de las nanoláminas una vez culminado el proceso de exfoliación. Por otra parte, la unión no covalente del biopolímero con el MoS₂ podría entregar cualidades antimicrobianas que son propias del CS, pues, mediante interacciones electrostáticas, dicho compuesto es capaz de causar rupturas en la membrana celular de las bacterias [99, 107].

1.4.2. Actividad fotocatalítica

En la Sección 1.3 fue introducido que, debido al aumento en el número de bacterias que han desarrollado resistencia a diversos antibióticos, últimamente se está buscando diseñar y preparar nanomateriales con propiedades antimicrobianas que puedan ser activadas mediante un estímulo, precisamente, a través de la irradiación de luz. Tal aspecto conlleva al estudio de los mecanismos subyacentes del efecto antibacteriano fotoactivo, tales como generación de ROS, lisis fototérmica, terapia fotodinámica y acidificación fotoinducida [108]. En esta línea, el MoS₂ exfoliado es uno de los materiales con un alto potencial para promover la actividad fotocatalítica, pues, como fue mencionado en la Sección 1.4.1, la estructura 2D le otorga propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas mejoradas con respecto al *bulk* del mismo inorgánico. Así también, con respecto a los atributos fotoeléctricos, una vez que es propiciado un estímulo de luz sobre el MoS₂, se ha reportado la actividad catalítica de tal compuesto en diferentes aplicaciones, desde métodos fotodinámicos hasta fototérmicos [109–116].

La actividad fotocatalítica del MoS₂ fue reportada por Feng *et al.* [117], a través del estudio de las propiedades fotodinámicas y fototérmicas de un recubrimiento híbrido de quitosano y disulfuro de molibdeno (CS@MoS₂) sobre una superficie de titanio. Para lograr tal objetivo, las muestras fueron irradiadas simultáneamente con luces duales: 660 nm de luz visible (VL) y 808 nm del infrarrojo cercano (NIR). La metodología empleada para detectar la actividad fotocatalítica consistió en efectuar un seguimiento a la generación de ¹O₂. En efecto, cuando fue aplicada una irradiación de luz a 660 nm sobre el CS@MoS₂-Ti, se obtuvo un decaimiento gradual en la intensidad de los peaks de absorción cerca de los 420 nm, conforme aumentaba el tiempo de iluminación. Por otra parte, bajo la irradiación de VL con una longitud de onda

de 660 nm, fue corroborado que el oxígeno del agua se transformaba en $^1\text{O}_2$ gracias a la presencia del CS@MoS₂-Ti, donde dicha capacidad aumentaba de acuerdo con el incremento en el tiempo de exposición. No obstante, la irradiación NIR de 808 nm casi no manifestó señales asociadas a la generación de $^1\text{O}_2$.

Continuando con el estudio de estructuras laminares, Xiao *et al.* [118] fabricó un eficiente fotocatalizador biohíbrido 3D (PM): nanoláminas de MoS₂ defectuosas encapsuladas en polen de colza carbonizado. A fin de identificar la actividad fotocatalítica del compuesto en estudio, en primera instancia, fue detectada la presencia de h^+ y e^- en el sistema. Por consiguiente, fue sugerido un posible mecanismo de migración por parte de los portadores de carga en el biohíbrido: los e^- generados desde la CB del MoS₂ fueron transferidos a la VB del polen de colza gracias a los campos eléctricos internos, manteniendo la capacidad de reducción de los electrones y, por consiguiente, la capacidad de oxidación de los huecos. Así, gracias a las condiciones propiciadas por la interacción del catalizador con el esqueleto de polen, se potenció la aparición de ROS.

Desde otra perspectiva, la actividad fotocatalítica del MoS₂ también ha sido evidenciada en puntos cuánticos (QDs) [119]. Mediante la espectroscopía de resonancia de espín electrónico, fue detectada la presencia de las especies $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2^-$ cuando era aplicada luz solar simulada sobre la muestra. Los resultados obtenidos sugerían que la formación de radicales hidroxilo y superóxido eran generados por los QDs de MoS₂ fotoexcitados, esto debido a la abundancia de sitios activos y a la movilidad de los portadores de carga en comparación con el *bulk* del material inorgánico [119, 120]. Asimismo, Mutalik *et al.* [121] estudió el desempeño fotocatalítico de nanoflores (NFs) de MoS₂ según las fases 1T y 2H de dicho compuesto. La irradiación de luz (400 - 700 nm) conllevó a la formación de pares electrón/hueco fotoinducidos en las NFs; sin embargo, estos eran propensos a recombinarse, disminuyendo la eficacia en lo que respecta a la inducción de ROS.

1.4.3. Actividad antimicrobiana

El MoS₂ ha demostrado poseer un gran potencial en aplicaciones antibacterianas, sin embargo, hasta la fecha se ha reportado un bajo número de estudios que detallen los mecanismos de acción hacia la eliminación de microorganismos por parte de este TMD [122]. Las nanoláminas de MoS₂ pueden inducir daño físico a la membrana de las bacterias, o bien, generar especies reactivas de oxígeno [110, 122, 123]; esto último mediante la actividad fotocatalítica del compuesto inorgánico. En base a ello, a continuación, se presentan los principales mecanismos antimicrobianos del MoS₂.

Mecanismo fotocatalítico

En la Sección 1.4.2 fue detallada la actividad fotocatalítica del disulfuro de molibdeno como una propiedad inherente del material cuando es sometido a un proceso de exfoliación, o bien, utilizado en su formato de monocapas. Ahora bien, se ha reportado que dicho comportamiento, desencadenado por un estímulo de luz, es eficaz en lo que respecta a la eliminación de bacterias patógenas [109–113, 117–121]. Mediante la irradiación de luz solar a través de un simulador, Zhao *et al.* [122] evaluó las propiedades antimicrobianas de nanoláminas de MoS₂ ante cepas resistentes a múltiples fármacos: *E. coli* y *S. aureus*. Los resultados señalaban que, debido al aumento en la concentración del inorgánico, las colonias bacterianas presentaban

una reducción significativa. En el caso de *E. coli*, con una concentración de 6,25 mg/L era alcanzada una eficacia de desinfección correspondiente al 95,10 % en un período de 30 min de irradiación; no obstante, cuando la concentración era igual o superior a 25 mg/L se obtenía una eficacia antibacteriana del 99,99 %. Para el microorganismo *S. aureus*, con 6,25 mg/L se obtuvo una eficacia del 99,98 %; en cambio, cuando la concentración ascendía a 25 mg/L se reportó un 99,99 %, lo que es idéntico a lo exhibido por la otra cepa bacteriana.

Con respecto al mecanismo bactericida, fue evidenciado que en el proceso fotoquímico (a través de luz visible) son generadas ROS, tales como oxígeno singlete, radicales aniónicos superóxido y radicales hidroxilo, debido a la presencia de nanoláminas de MoS₂ [122, 124]. Las ROS tienen un rol relevante en la degradación de las proteínas: la irrupción de los agentes oxidativos en los grupos funcionales amino/carboxilo, además de los enlaces peptídicos presentes en los aminoácidos, puede constituir una de las razones que conlleva a la inactivación celular bacteriana. Así también, fue constatado que, en el proceso de degradación del ADN, los radicales producidos bajo la irradiación de VL pueden causar detrimento a las posiciones C5/C6 de las bases nitrogenadas (timina, guanina y adenina), así como a los azúcares presentes [124, 125].

Por otra parte, el mecanismo de acción bactericida estuvo influenciado por la adsorción de las moléculas de H₂O y O₂ en la superficie de las nanoláminas de disulfuro de molibdeno, pues, cuando la luz fue irradiada al material, se observó un gran número de e⁻ y h⁺ generados; donde los primeros fueron detectados a partir de Cr [VI], demostrando ser la especie reactiva clave en el proceso fotocatalítico [124]. De esta forma, los electrones fueron capaces de emigrar fácilmente a la superficie del MoS₂ y reaccionaron con el oxígeno adsorbido, con objeto de generar radicales peroxilos; mientras que los huecos establecieron una reacción con el agua para producir radicales hidroxilos (véase Figura 1.14). Tales sustancias activas podrían interactuar directamente con las membranas bacterianas, desencadenando fugas en la matriz celular y provocar la muerte celular [117–119, 124].

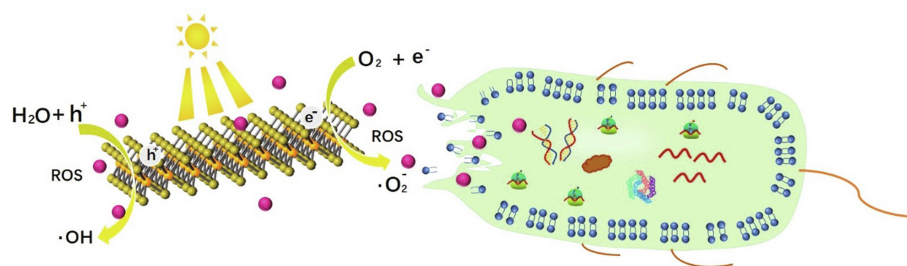


Figura 1.14: Esquema gráfico del mecanismo antibacteriano del MoS₂ por generación de ROS fotoinducidas. Se muestra la generación de radicales peroxilos e hidroxilos por la acción de electrones y huecos, respectivamente [124]

El mecanismo fotocatalítico expuesto con anterioridad también ha sido constatado por Liu *et al.* [126] a través de *nanofilms* de MoS₂ alineados verticalmente (FLV), pues el *bulk* presentó un 54 % de eficiencia en materia de desinfección en comparación con el 99,9 % evidenciado por las muestras de MoS₂-FLV, luego de 120 min de irradiación con luz visible. Además de este resultado, fue demostrado que la disminución del número de capas (~ 2 - 6 nm de espesor) tuvo un impacto en las propiedades fotocatalizadoras del MoS₂, ya que se evidenció

un incremento en la generación de ROS producto de la ampliación de la banda prohibida⁴, así como del acortamiento en la distancia de difusión de los electrones y huecos orientados hacia la superficie del material, mejorando el desempeño antimicrobiano. En conclusión, las ROS asociadas con la reducción de O₂ están dotadas de predominancia en el proceso de desinfección bacteriana, siendo coherente con la estructura de bandas del MoS₂.

Mecanismo por interacción con la membrana

La capacidad intrínseca del MoS₂ para actuar como un agente antimicrobiano, en ausencia de estímulos externos, aún no ha sido explorada en profundidad [99]. Roy *et al.* [99] realizó un estudio a fin de comprender el mecanismo detallado para la acción antibacteriana intrínseca de nanoláminas de MoS₂ que estuvieron sometidas previamente a un proceso de exfoliación con quitosano (CS-MoS₂). En dicho trabajo fueron identificados los eventos claves que ocurren tanto en la superficie de la membrana como en el interior de las bacterias, siendo una consecuencia de la coacción entre las NPs y la célula.

Primeramente, las nanoláminas de CS-MoS₂, dotadas de carga positiva aportada por la protonación de los grupos aminos en el biopolímero, se unen a la superficie del cuerpo bacteriano por medio de interacciones electrostáticas, para después incrustarse en la membrana mediante la formación de abolladuras. Luego, las fuertes interacciones electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals entre las nanoláminas y las moléculas de fosfolípidos presentes en la membrana impulsan la inserción más profunda del compuesto inorgánico hacia el interior de la célula bacteriana. En consecuencia, producto del mecanismo anterior, se produce una rápida despolarización que altera la permeabilidad. Debido a tales estímulos, es generada una ruptura física de la bicapa lipídica, de tal forma que se permite la liberación del contenido citoplasmático [99, 123, 127, 128].

Por otra parte, el MoS₂ pueden anular la cadena respiratoria de las células producto de la inhibición de la actividad biológica en las deshidrogenasas que están ligadas a la membrana. A raíz de esto, es desconectado el proceso asociado a la respiración de la fosforilación oxidativa, dando lugar a la inactivación metabólica de las células bacterianas. Asimismo, fue observado un aumento significativo del estrés oxidativo intracelular en forma de ROS, siendo un resultado de la interacción entre las nanoláminas de disulfuro de molibdeno y la ruptura de la membrana [98, 99, 110, 127]. Así, el mecanismo de defensa antioxidante que posee la bacteria es anulado, por lo que es posible efectuar un deterioro de carácter oxidativo en la célula (véase Figura 1.15).

Continuando con la actividad antimicrobiana del MoS₂, Kaur *et al.* [98] estudió dicha propiedad con un enfoque en aplicaciones biológicas que no involucren el empleo de solventes orgánicos o estabilizadores. Para el estudio fueron escogidas dos categorías diferentes de *Salmonella*: ATCC 14028 y “wild-type” (WT) *Salmonella*, donde fue observada una clara acción antibacteriana por parte de las nanoláminas de MoS₂, explicada por el comportamiento de estas como una “hoja afilada” que penetra en la membrana exterior de las células. El comportamiento de las nanoláminas de MoS₂ similar a un “nanocuchillo” es debido a que estas poseen un grosor menor o idéntico al de la pared celular, donde este último oscila

⁴Refiérase a la diferencia entre la zona inferior de la banda de conducción y la superior de la banda de valencia

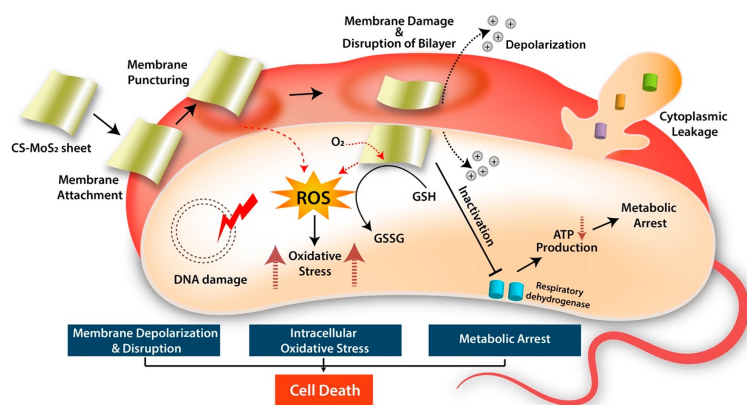


Figura 1.15: *Rutas y mecanismo antibacteriano empleado por las nanoláminas de MoS₂. Se muestran tres vías principales para la inactivación celular: despolarización e interrupción de la membrana, estrés oxidativo celular y arresto metabólico [99]*

entre 10 - 12 nm. Las pruebas de proliferación fueron efectuadas con concentraciones de 11,2 $\mu\text{g/mL}$ y 20 $\mu\text{g/mL}$ para la dispersión de nanoláminas 2D de MoS₂, durante 24 h. Los resultados obtenidos evidenciaron que el efecto de la concentración era casi despreciable, ya que el número de colonias bacterianas se mantuvo en un rango idéntico de unidades para ambos casos una vez finalizado el tiempo de incubación. Además, fue observado que el efecto bactericida en *Salmonella-ATCC 1402* fue más significativo en comparación con el “wild-type”, pues se registró una muerte completa del cultivo de microorganismos para la primera [98].

Mecanismo fototérmico

El descubrimiento de las propiedades germicidas de la estructura 2D del MoS₂ se ha convertido en uno de los avances promisorios en lo que respecta a nanomateriales, específicamente, en aquellos que evidencian mecanismos fototérmicos. En base a esto, Zhang *et al.* [129] estudió el efecto antimicrobiano de un nanocompuesto de MoS₂ magnético funcionalizado con quitosano (CFM), luego de que este fuese puesto en contacto con los microorganismos *S. aureus* y *E. coli* en presencia de un estímulo radiativo. El principal resultado fue el aumento de la temperatura de la muestra sobre los 40 °C, a partir de la aplicación de irradiación NIR (800 nm, 2 W/cm²) durante 10 min en una solución de 100 $\mu\text{g/mL}$ de CFM. Por otra parte, fue reportado que la viabilidad celular de las bacterias tuvo una reducción drástica, demostrando el deterioro de la membrana bacteriana mediante hipertermia activada por NIR. Asimismo, las propiedades fototérmicas del MoS₂ se han estudiado con objeto de potenciar la desinfección activa de implementos de protección personal. Kumar *et al.* [130] utilizó nanoláminas de MoS₂ para preparar tejidos de polialgodón modificados, destacando por una excelente actividad antimicrobiana debido al mecanismo fototérmico. Esto es respaldado por el aumento de la temperatura del nanomaterial, registrando valores cercanos a 77 °C cuando era irradiada luz solar. Con respecto a la acción antibacteriana, se obtuvo como resultado que el material basado en MoS₂ se comportaba de forma dependiente en relación con la concentración y el tiempo, tanto para *E. coli* como *S. aureus*. A los 5 min de la irradiación solar, los tejidos modificados exhibieron una eliminación del 100 % de ambos microorganismos. No obstante, para el caso de *E. coli* fueron requeridos 3 min con una concentración de 500 $\mu\text{g/mL}$; mientras que para *S. aureus* fueron necesitados 250 $\mu\text{g/mL}$ en el mismo período.

1.5. Nanocompósitos poliméricos

El desarrollo de nanocompósitos poliméricos, es decir, la inclusión de NPs como relleno en una matriz polimérica, ha sido ampliamente estudiado debido a la mejoría evidenciada en algunas propiedades prístinas del polímero, o incluso, al advenimiento de nuevos atributos como es el caso de las aplicaciones antibacterianas [131,132]. Una de las funciones principales de los rellenos que son incluidos en diversos polímeros consiste en reforzar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera del material original, para satisfacer los requerimientos del envasado activo. En ese sentido, resulta interesante mejorar o agregar ciertas características según la naturaleza del producto, por ejemplo: incremento de la resistencia y flexibilidad del material, control sobre la difusión de gases en la matriz polimérica, cambios en la humectabilidad e hidrofobicidad de la superficie, inmovilización de la actividad enzimática, desempeño antimicrobiano, entre otros [133]. No obstante lo anterior, a fin de desencadenar cambios significativos en las propiedades del material y activar las características distintivas con la adición de NPs, es requerida una baja concentración de estas ($<5,0\%$ p/p); de lo contrario, podrían generarse aglomeraciones que dificultan el desempeño eficaz del nanocompósito.

Por otra parte, debido a los procesos previos que permiten aumentar la superficie de las NPs que está expuesta al polímero, la región interfacial de los nanocompósitos suele ser vasta; sin embargo, dependiendo de la afinidad entre las fases se tendrán diversas estructuras y grados de dispersión del relleno en la matriz polimérica, desencadenando variaciones en la movilidad y dinámica de relajación del material prístino [134]. La relevancia de ello guarda relación directa con los cambios en la morfología del compuesto, modificando ciertas propiedades, tales como: temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión, entre otras. Tales observaciones entregan directrices acerca de cómo la inclusión de agentes a nanoescala podría mejorar la estabilidad térmica de nanocompósitos termoplásticos, específicamente, a partir de dos factores claves: (1) la morfología y composición química de los nuevos materiales que debe ser diferente en comparación con el polímero original; (2) el movimiento térmico de las moléculas de la matriz polimérica que tiene que ser restringido por las NPs que conforman el relleno [133,134].

Si bien la mejoría de las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de un polímero constituye uno de los focos principales para el desarrollo de nanocompósitos, el surgimiento de aplicaciones antibacterianas ha potenciado la búsqueda de agentes biocidas que sean compatibles con la matriz polimérica [135]. Dicho esto, a continuación, se presentan las principales propiedades reportadas en diversos nanocompósitos poliméricos que emplean NPs como relleno, enfatizando en el desempeño antimicrobiano de estos y los posibles mecanismos que conllevan a la muerte celular de las bacterias.

1.5.1. Propiedades mecánicas, térmicas y de barrera

El grafeno es un material bidimensional conformado por una lámina de átomos de carbono sp^2 , exhibiendo una estructura idéntica a un panal. Debido a su morfología, este compuesto ha sido objeto de estudio, reportando una alta resistencia mecánica, conductividad eléctrica, propiedades de barrera a nivel molecular, entre otros atributos notables [136]. Ahora bien, debido a las dificultades en la síntesis del nanomaterial mencionado, surge el óxido de grafeno (GO) como alternativa. El GO tiene una estructura de carbono hexagonal (similar a la del

grafeno), sin embargo, posee grupos carboxílicos en sus bordes, así como grupos fenólicos hidroxilos y epóxidos en su plano basal, entre otros que presentan como base el oxígeno [136]. Tales grupos oxigenados son responsables de otorgar ventajas por sobre el grafeno en materia de solubilidad y funcionalización, generando oportunidades para el empleo del GO en nanocompósitos poliméricos [136].

Ahora bien, debido a la equivalencia en las características morfológicas del óxido de grafeno con el MoS₂ [137], además de ser una partícula ampliamente estudiada por sus potenciales aplicaciones antimicrobianas [138], esta será considerada como un buen antecedente para el análisis del posible mecanismo antibacteriano de los compósitos a fabricar. En relación con lo anterior, Silva-Leyton *et al.* [139] estudió el comportamiento de tal propiedad en compósitos de polietileno/óxido de grafeno.

En primer lugar, dicho estudio consideró la síntesis de distintos derivados: óxido de grafeno con un bajo nivel de oxidación (GO-L), óxido de grafeno con el mismo nivel de oxidación y sonicado luego de su síntesis (GO-LS) y óxido de grafeno con un alto nivel de oxidación y sonicado posterior a su síntesis (GO-HS). Como resultado, se observó que el comportamiento mecánico de las muestras dependía de la concentración del relleno, donde altas concentraciones de NPs (cerca de 5,0 % p/p) conllevaron a un incremento del 30 % en el módulo elástico (véase Figura 1.16), lo que en nanocompósitos poliméricos está asociado con la relación de aspecto y las propiedades intrínsecas de los aglomerados [139]. No obstante, fue evidenciado que la integración de GO significó un menor grado de reforzamiento en el polietileno lineal de baja densidad en comparación con otras matrices poliméricas, cuyo principal causante podría ser la falencia en compatibilidad del compósito debido a la no polaridad del polímero, que difiere con la del GO, generando aglomerados en vez de una adecuada dispersión de las NPs. Con respecto a la elongación de ruptura, cuando las NPs de GO no fueron sometidas a un proceso de sonicación, fue presenciado un decrecimiento drástico en esta propiedad, sugiriendo la generación de restricciones para los movimientos del polímero y un fallo en la interfase del compósito [140]; sin embargo, aquellas que sí lo hicieron, presentaron valores similares al de la matriz polimérica pura. Por lo tanto, las NPs pueden ser diseñadas para brindar un reforzamiento sin alterar la elongación de ruptura del material [139].

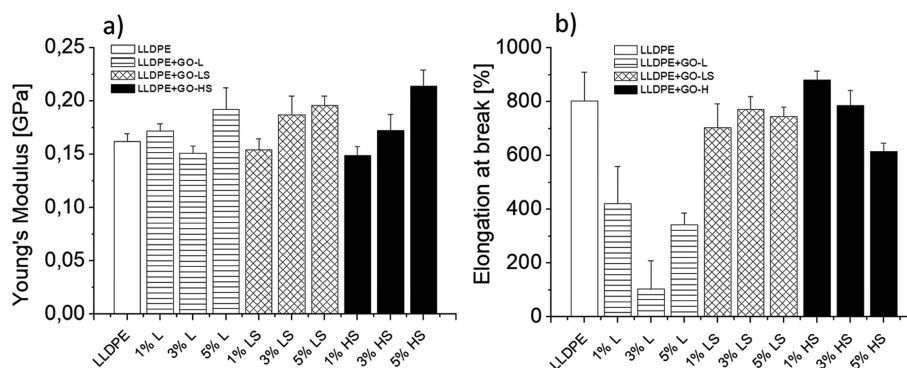


Figura 1.16: Influencia de la concentración de nanopartículas de GO en una matriz de LLDPE sobre (a) el módulo de Young y (b) el alargamiento a la rotura. Además, se presenta el efecto de los niveles de oxidación y del proceso de sonicación [139]

La estabilidad térmica demostró ser dependiente de la concentración de partículas en el polímero cuando se tenía un medio inerte (atmósfera de nitrógeno), pues la temperatura

en que ocurre un 10 % y 50 % de pérdida de masa para las muestras GO-L y GO-LS con 3 % p/p, aumentó en 28 °C y 14 °C, respectivamente; esto comparado con la muestra de LLDPE sin adición de GO (véase Figura 1.17). Para el caso de GO-HS se registró el mejor resultado con un 5 % p/p. La mejora en esta propiedad se debe a la alta relación de aspecto del relleno, produciendo un “efecto laberinto” que reduce la difusión de los productos de descomposición volátiles presentes dentro de los nanocompuestos [139], además de cambios en la morfología de la partícula y su dispersión en la matriz del polímero. Sin embargo, dicho comportamiento suele cambiar cuando es empleado otro polímero como matriz. Por ejemplo, ha sido reportado que la adición de GO en policaprolactona (PCL) no modificó significativamente la temperatura de la tasa de degradación máxima del material original en comparación con sus híbridos (0,1 %, 0,2 % y 0,5 % p/p), indicando que el GO no afectaba a la difusión de la masa del polímero [141–143].

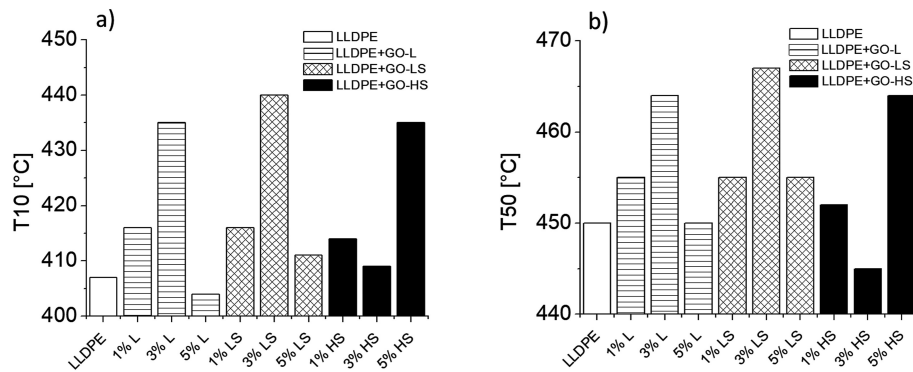


Figura 1.17: Influencia de la concentración de nanopartículas de GO en una matriz de LLDPE sobre la temperatura requerida para un (a) 10 % (T_{10}) y (b) 50 % (T_{50}) de pérdida de masa, en un medio inerte. Además, se presenta el efecto de los niveles de oxidación y del proceso de sonicación [139]

Otra propiedad relevante evaluada en el trabajo fue la permeabilidad. Los resultados obtenidos reflejaron una tendencia compleja, pues para las partículas de GO que estuvieron sometidas a sonicación, la permeabilidad al oxígeno puede decrecer en aproximadamente un 35 % si es comparada con la matriz original, siendo proporcional a la concentración de relleno; sin embargo, para el caso en que no fue aplicado tal procedimiento, se evidenció un incremento drástico según aumentaba la concentración de partículas. El origen de este comportamiento podría ser explicado por contactos no ideales entre el relleno y la matriz, generando espacios vacíos en la interfase donde la permeabilidad es significativamente diferente con respecto al *bulk* [139]. Por otra parte, no se apreció una variación en la transición del vapor de agua por la presencia de NPs en el polímero, lo que se traduce en un menor efecto con respecto al comportamiento registrado para el oxígeno. Este cambio es atribuido a que la absorción de GO puede aumentar el coeficiente de solubilidad del vapor de agua, compensando así la reducción en la capacidad de difusión de esta especie por la tortuosidad del nanocompuesto [139].

Además, del LLDPE, el ácido poliláctico (PLA) también corresponde a una matriz polimérica que ha incluido NPs de GO como relleno. Anteriormente fue mencionado que este derivado del grafeno posee una equivalencia morfológica con respecto al MoS₂ [137], por lo que resulta interesante conocer cómo influye la inclusión del GO en las propiedades del polímero prístino. Con respecto al estudio de estos compósitos, Arriagada *et al.* [144] estudió el comportamiento antibacteriano mejorado por estímulos eléctricos y su biocompatibilidad.

El comportamiento mecánico es relevante en el diseño de compósitos, específicamente aquellos relacionados con el área de envasado. Los resultados del trabajo demostraron que los derivados del grafeno produjeron un reforzamiento en la matriz polimérica [144], donde las partículas de GO y óxido de grafeno térmicamente reducido (TrGO) presentaron una mejora en el módulo de Young, siendo el primero aquel que evidenció un mejor efecto de refuerzo en la matriz del PLA. Tal tendencia fue respaldada por el alto grado de dispersión de las láminas de GO en el PLA, además de la adhesión entre ambas partes debido a los enlaces de hidrógeno [144]. No obstante, según los resultados del análisis FT-IR no fue observada la formación de enlaces químicos entre GO y PLA, por lo tanto, el reforzamiento de la matriz polimérica podría ser causado por un incremento en la cristalinidad [144, 145].

En relación con las propiedades de superficie, fue reportado que el ángulo de contacto para los compósitos de PLA/GO decreció más de 10° en comparación con el polímero prístino. Esto demuestra que la adición de partículas de GO aumenta su hidrofiliidad. En cambio, el ángulo de contacto para los compósitos de PLA/TrGO tuvo un incremento cercano a los 13° en comparación con el PLA inalterado, significando un alza en la hidrofobicidad. Así, la presencia de GD tiene una influencia directa sobre las propiedades superficiales, precisamente, en su mojabilidad. Tales resultados mantienen coherencia con la alta polaridad del GO por sobre la del TrGO, donde este último posee un gran contenido de átomos de carbono y, en adición, una disminución de los grupos funcionales oxigenados [144, 146, 147].

1.5.2. Actividad antibacteriana

En materia de envasado activo de alimentos, las propiedades antimicrobianas conforman un aspecto primordial para asegurar la integridad del producto alimentario, pues la acción de bacterias podría acelerar el proceso de descomposición o generar patologías de carácter infeccioso. En base a ello, ha sido reportado que los derivados del grafeno poseen un alto desempeño antimicrobiano en diferentes matrices poliméricas. Por ejemplo, para el caso de compósitos preparados a partir de ácido poliláctico y óxido de grafeno, fue evidenciada una reducción del 99,99% en lo que respecta a la carga bacteriana cuando la concentración de partículas de GO alcanzaba un 5% p/p [144]. Tal comportamiento coincidió con el aumento de la hidrofilia en la superficie del PLA/GO, fomentando la inhibición de la proliferación bacteriana gracias a la repulsión de carácter higroscópico. Asimismo, la rugosidad influyó en el detrimento de la actividad microbiana, pues una superficie menos rugosa se traduce en una disminución de la adhesión bacteriana y, por lo tanto, disminuye la probabilidad de formación de colonias [144]. Dichas observaciones coinciden con estudios realizados en otras matrices poliméricas, tales como polietileno y policaprolactona.

Para el caso del PE, fue exhibido un comportamiento biocida eficiente debido a mecanismos basados en los cambios en la superficie del compósito, donde estos fueron impulsados por la presencia de NPs de carbono que conllevaron a variaciones en la polaridad y rugosidad del material. Además, otra vía de acción podría ser explicada por la difusión de agua/oxígeno en la matriz polimérica, permitiendo una reacción química específica con las NPs. De esta forma, es propiciada la liberación de agentes activos biocidas que conllevan a la muerte de las bacterias, específicamente, la generación de ROS desde el nanorelleno conformado por partículas de GO [139]. Cambiando de polímero, la policaprolactona en presencia de TrGO registró una reducción bacteriana del 26% en comparación con la PCL pura, aspecto que

fue atribuido a la disminución de la hidrofobicidad y rugosidad en el compuesto [148]. Ahora bien, lo interesante radicó en el efecto originado por la inclusión de TrGO, ya que este compuesto actuó como un facilitador en lo que respecta a la transferencia de electrones entre la membrana de los microorganismos y los aceptores del derivado de grafeno. Tal atributo de conducción eléctrica tiene como fundamento el proceso de respiración celular de las bacterias, requiriendo una cadena de transporte de electrones para su funcionamiento idóneo [144]. Por consiguiente, el estado de percolación eléctrica del TrGO produjo la interrupción del proceso de respiración celular y posterior muerte de las bacterias [144, 148].

En otro orden de ideas, la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos poliméricos corresponde, en parte, a los mecanismos plausibles que podrían generar el declive de microorganismos patógenos, pues, mediante las fotoreacciones desencadenadas por estímulos energéticos, se obtienen ROS que se caracterizan por causar estrés oxidativo en la membrana bacteriana. Dicho esto, el óxido de titanio (TiO_2), en su forma anatasa, exhibe propiedades fotocatalíticas bajo irradiación ultravioleta; sin embargo, su brecha de banda energética es alta, por lo que sus aplicaciones con VL son limitadas [65]. A modo de superar este impedimento, Basiron *et al.* [149] sintetizó NPs de Li- TiO_2 , donde la presencia de Li, las vacantes de oxígeno y la buena interacción de Li-O-Ti redujeron la energía de brecha de banda del TiO_2 , ampliando así la respuesta a la VL. Así, fue estudiada la inclusión de tal fotocatalizador en una matriz de LDPE, con objeto de evaluar su desempeño antimicrobiano. Los resultados arrojaron que el efecto biocida aumentó de acuerdo con el tiempo de exposición y la concentración del LLDPE/Li- TiO_2 , debido a que se consiguió una reducción del 99 % para *S. aureus* en 12 horas bajo VL, con una carga del 1 % p/p. Esto se explica por los fotones de luz absorbidos, cuya función es excitar los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, dejando pares e^-/h^+ disponibles. Así, gracias a la interacción de estos últimos con las moléculas de agua y oxígeno, se propicia la formación de radicales con alto poder oxidante: $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2^-$. Tales ROS potencian la oxidación del componente fosfolípido poliinsaturado de la membrana celular de los organismos microbianos, lo que conlleva a su descomposición natural [149].

1.5.3. Nanocompuestos poliméricos con disulfuro de molibdeno

En primera instancia, el proceso de mezclado del MoS_2 en una matriz polimérica se caracteriza por ser uno de los más simples para preparar nanocompuestos. Tal procedimiento puede ser dividido en dos categorías: un método basado en solución, y otro con énfasis en el mezclado en fundido. Este último es escalable y económicamente viable para lograr la dispersión del relleno de NPs en polímeros con condiciones de alto cizallamiento, es decir, relacionado con el esfuerzo de corte. Con respecto a esto, se ha reportado un mezclado en fundido exitoso para el MoS_2 en poliestireno, polipropileno y en el elastómero de poliéster termoplástico [150]. Sin embargo, en cuanto a la dispersión del inorgánico en la matriz, la mezcla en fundido no es tan efectiva como el método de mezclado en solución [151]. Un ejemplo de tal tendencia es la presencia de aglomeraciones de MoS_2 en el nanocompuesto resultante de la adición de dicha partícula en poliestireno; incluso si es realizada una exfoliación directa en el polímero bajo altas tensiones [152].

La inclusión de disulfuro de molibdeno a diversos polímeros ha conllevado al estudio de las propiedades térmicas de los compósitos preparados, donde se ha reportado un incremento

en la temperatura en que se evidencia una pérdida del 10 % de su masa [150]. Por ejemplo, tomando como referencia el polimetilmetacrilato (PMMA), la T_{10} para el MoS_2/PMMA tuvo un aumento de aproximadamente 85 °C con una concentración de relleno del 10 % p/p en comparación con la matriz prístina, simulando una atmósfera inerte [153]; mientras que para un 0,9 % p/p de nanoláminas de MoS_2 en óxido de polietileno (PEO) significó un alza del 43 % para la T_{10} [154]. Una explicación para el comportamiento mencionado con anterioridad estaría atribuido a la tortuosidad generada por el MoS_2 , actuando como un potenciador del efecto de barrera. De esta forma, se retrasa el escape de los productos volátiles de la degradación [150]. Asimismo, un estudio acerca de compósitos organo-modificados de disulfuro de molibdeno y poliestireno (PS) ha reflejado una tendencia a incrementar la termoestabilidad cuando se evidencia un mayor nivel de dispersión e interacción interfacial entre la matriz polimérica y el relleno de NPs [155].

Con respecto a las propiedades mecánicas, el MoS_2 ha sido considerado como potencial agente de reforzamiento en las matrices poliméricas debido a su alto módulo de Young y a las propiedades intrínsecas de elasticidad que posee [156]. La alta relación de aspecto de las nanoláminas del inorgánico exfoliado le brinda la capacidad de adsorber las cadenas de polímeros en su superficie, aumentando la fracción de volumen efectivo del refuerzo. Luego, la expansión de dicha fracción es presentada en la fase continua con efectos sobre la adsorción e inmovilización, lo que a su vez permite transferir el estrés desde la matriz del polímero a las nanoláminas de MoS_2 [157]. Las mejoras en las propiedades mecánicas tienen como base el estado de dispersión del relleno, donde una alineación de este en la matriz podría incrementar el efecto de reforzamiento [154]. Un ejemplo de lo anterior es el MoS_2/PEO , pues con una adición de solo el 0,9 % p/p de relleno de NPs se evidenció un alza de un 88 % en el módulo de Young y un 53 % de aumento en la resistencia a la tracción en comparación con el polímero sin modificaciones; esto tendría como explicación la dispersión uniforme del disulfuro de molibdeno y a su alineación en el nanocompósito. Sin embargo, en ciertos trabajos, específicamente para el caso de $\text{MoS}_2/\text{epoxi}$ también se ha reportado que el módulo de Young, resistencia a la tracción y fractura decrece para concentraciones mayores a 0,2 % p/p, siendo la principal causa de tal tendencia la aglomeración y agrupación de las NPs de MoS_2 producto de altas fracciones de carga. Dicho fenómeno tiende a reducir el área de contacto interfacial entre el inorgánico y la matriz, por lo tanto, se ve afectada la capacidad del MoS_2 para reforzar el nanocompósito [158].

Centrándose en una de las aplicaciones más recientes de las NPs de MoS_2 en compósitos poliméricos, se destaca su empleo en el área biomédica o su utilidad para inhibir la proliferación bacteriana. Por una parte, este compuesto inorgánico puede transformar los estímulos del NIR en calor, lo que se traduce en una terapia fototermal favorable para el combate contra el cáncer [159], o bien, como fue reportado para compósitos de PCL/MoS_2 , en una aceleración de la osteogénesis y cicatrización ósea [160]. En adición a los atributos ya mencionados, los nanocompósitos generados a partir de la inclusión de MoS_2 en polímeros han evidenciado actividad antibacteriana, donde los principales mecanismos bactericidas radican en la generación de ROS a nivel intracelular, el estrés oxidativo generado por los productos de reacciones fotocatalíticas, y la perforación de la membrana celular a través de los bordes afilados del nanomaterial [161]. Con estos antecedentes, surge la motivación de estudiar la interacción de compósitos que empleen MoS_2 , con organismos biológicos; en particular, células bacterianas.

En base a los rasgos generales introducidos en los párrafos anteriores, acerca del comportamiento de matrices poliméricas luego de haber incluido MoS₂ como nanorelleno, a continuación, se presentan algunos polímeros que han empleado este dicalcogenuro de metal de transición, enfatizando en sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera, así como en su desempeño antimicrobiano.

Óxido de polietileno

El PEO ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones de generación y almacenamiento energético debido a su baja T_g y a su gran desempeño en materia de solubilidad. Si bien el PEO corresponde a un polímero semicristalino con predominancia de la fase amorfa [162], las zonas cristalinas conllevan a una reducción de la conductividad de dicha macromolécula, además de disminuir sus propiedades mecánicas [163]. Así, con objeto de mejorar los atributos del material prístino, fue estudiada la adición de MoS₂ como nanorelleno. Primeramente, el PEO puro mostró una fractura dúctil con una deformación en el punto de rotura de aproximadamente un 55 %, mientras que la adición del compuesto inorgánico produjo un aumento de la tensión en el límite elástico y una reducción significativa del alargamiento a la rotura. Cuando el contenido de nanoláminas de MoS₂ alcanzaba el 0,9 % p/p, el módulo de Young, la tensión de fluencia y la tensión de rotura de los nanocompuestos fueron incrementadas en un 88,1, 53,3 y 72,7 %, respectivamente [162]. Por otro lado, el nanocompuesto demostró una mayor estabilidad térmica y T_g, pues la acción de barrera del MoS₂ restringió el movimiento de las cadenas del polímero [162, 163].

Polidopamina

Además de lo reportado con anterioridad, Yuan *et al.* [164] estudió la actividad antimicrobiana de un revestimiento funcional en titanio, fabricado a partir de disulfuro de molibdeno, polidopamina (PDA) y ácido arginilglicilapártico (RGD). En primer lugar, después de añadir PDA y RGD a las nanoláminas de MoS₂ fue evidenciado que la rugosidad de la superficie de las muestras de MoS₂/PDA y MoS₂/PDA-RGD disminuyó en comparación con el MoS₂ sin la añadidura de tales compuestos [164]. Con respecto a la hidrofobicidad, se evidenció un ángulo de contacto de aproximadamente 24,1° para el compuesto MoS₂/PDA-RGD, lo que es coherente con el carácter hidrofílico de la polidopamina; mientras que el MoS₂ registró un ángulo de 30,8°. Por lo tanto, fue deducido que el polímero incrementó la hidrofiliidad del compuesto, pues el revestimiento de PDA minimizó las interacciones hidrofóbicas, resultado que se atribuye al enlace de hidrógeno entre los grupos catecoles de la polidopamina y las moléculas de agua.

En relación con las propiedades antimicrobianas, las bacterias empleadas para el análisis fueron *E. Coli* y *S. Aureus*, registrando un leve cambio en la estructura de estas cuando estuvieron en contacto con la superficie del material, lo que es atribuido al estrés inicial de la membrana producido por la fuerte interacción entre las bacterias y las nanoláminas de MoS₂ [110]. Ahora bien, cuando las muestras fueron irradiadas con NIR, la integridad de las paredes celulares de *S. Aureus* fue levemente alterada y deteriorada. Para *E. Coli* se evidenció una severa contracción y deformación, junto con una notable interacción entre el borde de la bacteria y la superficie del compuesto en comparación con las pruebas en las que no fue añadida irradiación de láser. Por otra parte, se observó el fenómeno de hipertermia inducido por la aplicación de NIR que, en adición a la actividad intrínseca biocida de la nanoláminas de

MoS₂, permitieron la muerte de las bacterias [164]. Por consiguiente, el mecanismo propuesto para la actividad antimicrobiana del MoS₂/PDA-RGD podría ser explicado por la hipertermia inducida mediante la irradiación de NIR que, en consecuencia, generaría una aceleración en la oxidación y consumo de glutatión (GSH). Con respecto a la acción del compuesto inorgánico, este tomaría parte en la permeabilidad e integridad de la membrana de la bacteria a través del efecto antibacteriano por contacto. De esta forma, producto del estrés generado en la pared celular, se procedería con la liberación de componentes intracelulares como proteínas, ATP, entre otros [164].

Ácido poliláctico

El PLA es un polímero con una naturaleza biodegradable; atributo que se ha traducido en un gran interés por parte de la comunidad científica en los últimos años. Sin embargo, posee ciertos defectos que limitan sus aplicaciones, por ejemplo, fragilidad, proceso de cristalización relativamente lento, baja estabilidad térmica y escasas propiedades de barrera [165]. Con tales antecedentes, la adición de nanoláminas de MoS₂ como refuerzo resulta ser una práctica eficaz para mejorar las propiedades prístinas del PLA, específicamente, cuando no se requiere aumentar la conductividad eléctrica [163,165]. Con objeto de conseguir una buena dispersión de las NPs de MoS₂, fue reportada la modificación de las nanoláminas de dicho compuesto con mercapto-etilamina, y su posterior funcionalización con PLA para establecer una fuerte interacción interfacial entre la matriz del polímero biodegradable y el MoS₂ (PLA/MoS₂-g-PLA).

Con respecto a la estabilidad térmica de los nanocompuestos, la adición de MoS₂-g-PLA en una concentración de 0,5 % p/p incrementó la temperatura de descomposición térmica inicial del PLA de 213,2° a 299,3°, empleando una atmósfera inerte. Asimismo, la temperatura en la que fue detectada el 80 % de pérdida de masa para el PLA mejoró de 280,8° a 341,6°, lo que se traduce en un alza del 24 % en comparación con el PLA prístino. Tal comportamiento podría ser explicado por la buena dispersión de las nanoláminas de MoS₂-g-PLA en la matriz polimérica; sin embargo, cuando la concentración ascendía a 2 % p/p, la tendencia al aumento de la temperatura de descomposición térmica disminuyó, teniendo como fundamento la reagrupación de las nanoláminas de MoS₂-g-PLA [165].

En cuanto a las propiedades mecánicas evidenciadas en el nanocompuesto, se registró un aumento de 1300 MPa a 3100 MPa en lo que respecta al módulo de almacenamiento en estado vítreo (E_1'), para una concentración de 0,5 % p/p. El efecto de refuerzo se debió al alto módulo de almacenamiento del MoS₂ y a la fuerte interacción de la interfase entre los nanorellenos y la matriz de PLA. Análogo a lo anterior, a partir de concentraciones mayores a 0,5 % p/p fue evidenciado que el módulo de almacenamiento en estado gomoso (E_2'), cerca de la T_g (60 - 65 °C), incrementó su magnitud de 10 a 100 MPa en comparación con el PLA puro. En conclusión, fue encontrado que el módulo de almacenamiento correspondiente a los nanocompuestos fue siempre mayor al del PLA prístino luego de su transición vítrea [165].

Poliestireno

El poliestireno (PS) corresponde a un tipo de polímero termoplástico que se caracteriza por su comportamiento vítreo a temperatura ambiente [163]. Al igual que en las matrices poliméricas mencionadas con anterioridad, la inclusión de rellenos a nanoescala permite me-

mejorar las propiedades originales del material. Por ejemplo, en materia de estabilidad térmica, Matusinovic *et al.* [166] implementó un método de solución para la preparación de nanocompuestos de PS y PMMA basados en MoS₂. Este último mostró un efecto favorable en la difusión de compuestos volátiles, lo que condujo a una mejora de la estabilidad térmica. Así también, el nanocompuesto de PS mostró un alza en el módulo de almacenamiento, aunque solo se observó un leve cambio en la resistencia a la tracción en comparación con el PS puro. Lo anterior guarda concordancia con lo reportado en otros trabajos para las propiedades térmicas de nanocompuestos de PS/MoS₂, pues cuando es empleada una baja concentración de NP se obtiene un incremento significativo en la temperatura a la que toma lugar la pérdida de masa de los nanocompuestos [167,168].

Con respecto a las propiedades mecánicas, Rodríguez *et al.* [168] reportó que para una concentración de 0,002 % p/p, en comparación con el PS prístino, se alcanzaba un aumento del 27,5 % en la resistencia a la tracción, acompañado de una mejora en el alargamiento a la rotura (93,7 %) y la dureza (100 %). Además, para los nanocompuestos con una carga de 0,005 % p/p fue registrado un crecimiento del 60 % en el módulo de almacenamiento para una temperatura de 30 °C. El progreso en los atributos mecánicos del material preparado podría ser explicado por los siguientes factores: (1) la propiedad intrínseca de lubricación otorgada por el disulfuro de molibdeno facilita el deslizamiento de las cadenas durante un esfuerzo mecánico; (2) la buena dispersión de las NPs de MoS₂ dentro de la matriz polimérica del poliestireno; (3) la gran afinidad y calidad en la formación de la interfase; (4) la capacidad del MoS₂ para actuar como un agente endurecedor en bajas concentraciones [168].

Polihidroxialcanoato

Dentro de los biopolímeros que han surgido últimamente a través de la síntesis vía bacteriana, se encuentra el poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato), que es parte de la familia de los polihidroxialcanoatos (PHA). El poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) (abreviado PHA por comodidad) destaca por características como biodegradabilidad, biocompatibilidad, no toxicidad, flexibilidad, termoplasticidad, elastomericidad, entre otras [169]. Tales antecedentes brindan directrices para el desarrollo de nanocompuestos de PHA/MoS₂ con aplicaciones antimicrobianas. Con objeto de estudiar el desempeño biocida de las NPs de MoS₂ en la matriz polimérica del PHA, Mukheem *et al.* [169] fabricó andamios de PHA-CS/MoS₂ que evidenciaron actividad antibacteriana y compatibilidad con células humanas. Los ensayos antibacterianos realizados contra las bacterias multifármaco resistente (MDR) *E. Coli* y *S. aureus* resistente a la metilina (MRSA), demostraron que el PHA-CS/MoS₂ en concentraciones de 0,1, 0,5 y 1,0 % p/p manifestó actividad bactericida significativa ($p < 0,05$) ante la presencia de ambas cepas. A partir de los resultados obtenidos, fue constatado que el aumento de la concentración de MoS₂ en la matriz polimérica mejoró el desempeño antimicrobiano, alcanzando una eficiencia en la supresión de bacterias del 93 % para MDR *E. Coli* y un 97 % para MRSA. Los autores sugieren que el mecanismo sugerido para explicar la actividad antibacteriana radica en la generación de ROS en un breve período de tiempo, junto con el aumento de la capacidad de oxidación del GSH [169].

Ahora bien, en consideración a la estabilidad térmica del nanocompuesto, se registró que, para una carga de MoS₂ correspondiente al 1,0 % p/p, hubo una mejoría en comparación con los materiales prístinos, dilucidando potenciales aplicaciones en áreas que requieran un rango

de temperatura que abarque hasta los 220 °C [169].

Polietilenimina

Continuando con las aplicaciones antibacterianas reportadas en compósitos poliméricos que emplean MoS₂ como nanorelleno, la polietilenimina (PEI) ha sido utilizada como agente germicida debido a sus abundantes grupos aminos, ya que estos pueden interactuar con las membranas microbianas con objeto de generar su irrupción [170]. Así también, tales grupos aminos poseen la capacidad de capturar microorganismos bacterianos mediante interacciones electrostáticas, conllevando a un aumento de la permeabilidad de la membrana celular, es decir, se favorece la fuga de componentes intracelulares. Teniendo ello como antecedente, Cao *et al.* [170] modificó dicho polímero de forma uniforme en la superficie del MoS₂, con el propósito de maximizar el detrimento de las bacterias por mecanismos asociados a la generación de ROS. Esto fue efectuado a partir de la unión covalente entre el PEI y el MoS₂, por medio de grupos tioles y carboxilos.

En cuanto al desempeño térmico de los nanocompósitos, fue deducido que la pérdida de masa a partir de los 300 °C era debido a la descomposición térmica de las funcionalidades orgánicas del PEI modificado. Además de eso, posterior a los 500 °C no se observaron cambios de masa significativos, sugiriendo que solo quedaba disponible el MoS₂. Dicho resultado puso en manifiesto una mejora significativa de la estabilidad térmica del PEI/MoS₂ en comparación con la matriz polimérica original, demostrando las propiedades de refuerzo del compuesto inorgánico [170].

Por otra parte, a partir de los espectros de absorción UV-VIS, fue deducido que los nanocompósitos de PEI/MoS₂ poseen una amplia absorción óptica en la región NIR. Tal comportamiento abre las puertas a aplicaciones antibacterianas que empleen como mecanismo la muerte celular a partir de actividad fototérmica, pues, para el caso del nanocompósito en estudio, cuando se aplicó una irradiación láser de 800 nm, se registró un rendimiento de conversión del 23,8% para una concentración de 40 µg/mL de NPs en una solución salina tamponada con fosfato (PBS). Por otra parte, analizando los resultados entregados por los ensayos sin la presencia de un estímulo NIR, el PEI manifestó el efecto antibacteriano más débil y el MoS₂ provocó una disminución del 46,0% y del 45,6% de la viabilidad de *E. coli* y *S. aureus*; mientras que el PEI/MoS₂ inhibió el crecimiento de las bacterias en un 68,1% y 66,2%, respectivamente, dilucidando la mayor eficacia antibacteriana contra ambas cepas. Ahora bien, una vez aplicada una señal cercana al infrarrojo, para el grupo PEI/MoS₂ + NIR fue reportada una eficacia antibacteriana mayor, matando el 100% de las células *E. coli* y el 78,7% de *S. aureus* a una concentración de 40 µg/mL; sin embargo, para el caso MoS₂ + NIR solo se alcanzó el 70,1% y el 54,4%, respectivamente [170].

Con respecto a los mecanismos antimicrobianos que respalden los resultados detallados en el párrafo anterior, fue posible deducir que, tras la interacción covalente entre el MoS₂ y el PEI, se observó un cambio significativo en el potencial zeta del nanocompósito, traduciéndose en una evolución hacia cargas positivas. Así, las interacciones electrostáticas inducidas por la carga catiónica del PEI/MoS₂ aumentaron la permeabilidad de la membrana celular, lo que a su vez deterioró su estructura y confinó a las bacterias dentro del rango de daño generado por las ROS, lo que refuerza eficazmente el estrés oxidativo y la sucesiva eficacia antimicrobiana [170]. Asimismo, la hipertermia causada por NIR podría elevar la temperatura

local y modificar la integridad de la membrana, haciendo que la bacteria se torne vulnerable y su sistema funcional se vea perturbado [170].

Polietileno

Como ya ha sido mencionado a lo largo del presente trabajo, el polietileno es termoplástico ampliamente utilizado en aplicaciones que requieren un material resistente al desgarro e impacto, alta capacidad de alargamiento y excelente resistencia a la perforación [171]. No obstante lo anterior, dicho polímero presenta ciertas limitaciones, tales como un bajo desempeño en propiedades mecánicas y una resistencia térmica limitada. Así, con el objetivo de mejorar los atributos de la matriz polimérica prístina, Chhetri *et al.* [171] funcionalizó al MoS₂ con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) para incluirlo como relleno en polietileno lineal de baja densidad. Los compósitos preparados evidenciaron una mayor resistencia a la tracción, traduciéndose en una mejora del 35 % para una carga del 2 % p/p. Tal comportamiento es explicado por la modificación del MoS₂ con el *resto*⁵ que posee largas cadenas de alquilo, pues este potenció la unión entre el inorgánico y el LLDPE, creando así una fuerte cohesión idónea para la transferencia eficiente de la tensión en la interfase. Asimismo, en relación con el módulo de Young, se registró una mejora cercana al 43,5 % si es comparado con el polímero prístino (véase Figura 1.18).

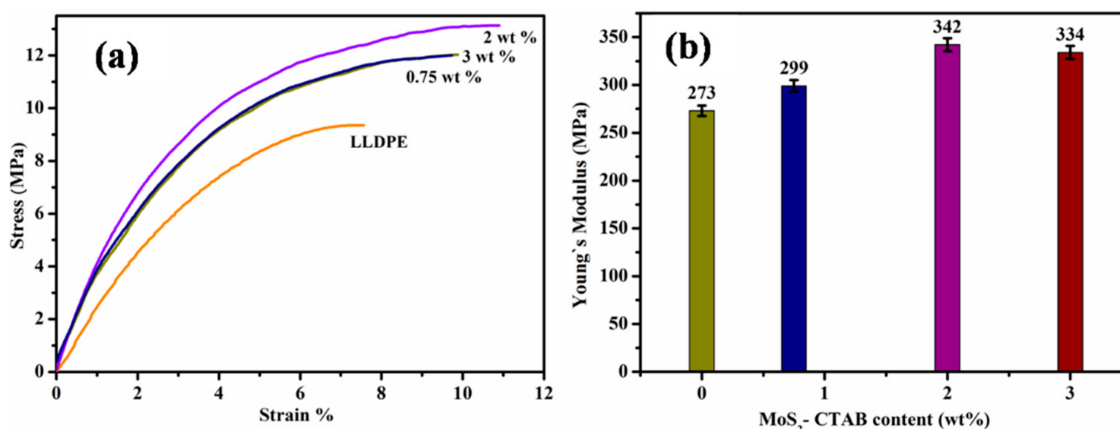


Figura 1.18: Propiedades mecánicas atinentes a los nanocompuestos de LLDPE/CTAB-MoS₂ según diferentes concentraciones, expresadas en (a) curvas de tensión-deformación y (b) variación del módulo de Young [171]

Los resultados pertinentes a las propiedades mecánicas son respaldados por Feng *et al.* [172], puesto que fue reportado que la incorporación de nanoláminas de MoS₂ de hasta un 0,7 % p/p puede mejorar el módulo de tracción, la resistencia a la rotura y el módulo elástico en un 37,5 %, 9,6 % y 16,8 %, respectivamente. Igualmente, el alargamiento de rotura incrementó su valor en un 17 %, demostrando que la presencia de nanoláminas del inorgánico exfoliadas, con una alta relación de aspecto y sin defectos, propiciaba una fuerte interacción interfacial entre el nanorelleno y el polímero. De esta forma, la matriz podía transferir la carga de las cadenas poliméricas débiles hacia las robustas nanoláminas de MoS₂.

⁵Refiérase al término empleado para describir partes de una molécula, con diversos grupos funcionales, que comparten aspectos estructurales comunes con otras

En otro orden de ideas, los reportes atinentes a análisis termogravimétricos realizados a nanocompuestos de polietileno/disulfuro de molibdeno no guardan una concordancia absoluta entre sí. Para el caso de LLDPE/CTAB-MoS₂, fueron realizadas pruebas en una atmósfera de aire, donde los resultados indicaron que la descomposición inicial de los nanocompuestos, en lo que respecta a la temperatura correspondiente a una pérdida de masa del 5 y 10% p/p, resultó ser menor en comparación con el LLDPE puro. Por ejemplo, cuando la carga de CTAB-MoS₂ fue incrementada hasta un 3,0% p/p, la T₅ se redujo en ~ 20 °C con respecto a la matriz prístina [171]. Por el contrario, los nanocompuestos de PE/MoS₂ pusieron en evidencia que una carga del 0,2% p/p de NPs conllevó a un aumento de 10,8 °C en la T₅, desplazándose gradualmente a temperaturas más altas conforme era incrementada la concentración de MoS₂ [172] (véase Figura 1.19).

Ahora bien, en cuanto a la explicación de tales comportamientos divergentes, la reducción de la temperatura que inicia la degradación de los nanocompuestos de LLDPE/CTAB-MoS₂ podría estar atribuida a la descomposición del CTAB, además de la alta conductividad térmica del inorgánico que facilita el suministro de calor [171]. No obstante lo anterior, la mejora sustancial que fue reportada para la estabilidad térmica del PE/MoS₂ tendría como fundamento la dispersión homogénea de las nanolaminas y su gran relación de aspecto, actuando como barrera para obstruir el flujo de oxígeno suministrado por la atmósfera [172].

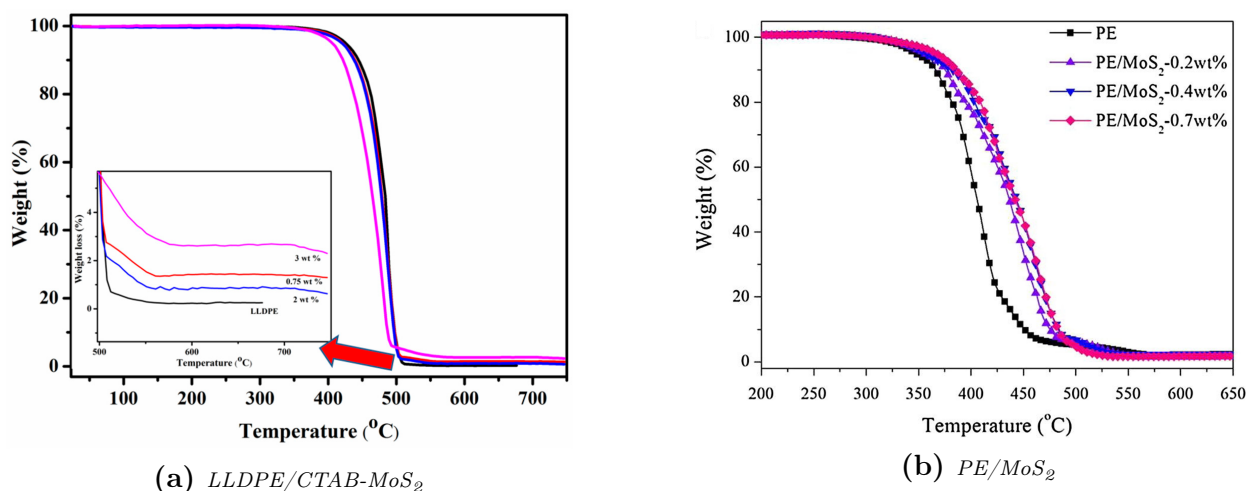


Figura 1.19: Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos preparados a partir de polietileno y disulfuro de molibdeno, en una atmósfera de aire. Se muestra el porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura para las muestras de (a) LLDPE/CTAB-MoS₂ y (b) PE/MoS₂. Adaptado de Chhetri et al. y Feng et al., respectivamente [171, 172]

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Desarrollar nanocompuestos poliméricos a partir de la adición de nanopartículas de disulfuro de molibdeno en polietileno lineal de baja densidad, con foco en potenciales aplicaciones para envasado activo de alimentos y control de permeación a gases.

1.6.2. Objetivos específicos

- Obtener y caracterizar nanocompuestos preparados mediante la adición de nanopartículas de disulfuro de molibdeno como relleno a polietileno lineal de baja densidad, con el fin de diseñar nuevos materiales poliméricos para el envasado de alimentos.
- Estudiar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los nanocompuestos poliméricos, validando el control de permeación a gases como atributo adherente a las cualidades propias del envasado activo.
- Analizar el efecto de la concentración del disulfuro de molibdeno sobre las propiedades antimicrobianas del nanocompuesto polimérico, además de deducir los mecanismos que rigen el comportamiento bactericida.

Capítulo 2

Metodología experimental

2.1. Materiales y equipos

Para el desarrollo de la presente memoria fue empleado polvo de disulfuro de molibdeno (IV) (Sigma Aldrich, tamaño de partículas menor a $2\ \mu\text{m}$, 99 % de pureza, densidad de 5,06 g/mL a 25 °C); quitosano (Sigma Aldrich, peso molecular medio, soluble en ácido acuoso diluido); ácido acético glacial (Merck, 100 % de concentración, densidad de 1,05 g/mL); metanol, grado técnico (99,9 % de pureza y densidad de 0,79 g/mL); acetonitrilo (Merck, 99,9 % de pureza y densidad de 0,78 g/mL); y agua destilada (suministrada por el Laboratorio de Polímeros de la FCFM-Universidad de Chile). Además, se utilizó polietileno lineal de baja densidad, proveniente de Ipiranga Petroquímica.

En lo que respecta a los equipos empleados durante el proceso experimental, con objeto de registrar la masa de las muestras fue utilizada una balanza analítica Precisa 100A-300M, además de un agitador magnético VELP AREC.X para la preparación de soluciones. La sonicación por ultrasonido fue llevada a cabo a través de un equipo Sonics Materials VC-505, mientras que la centrifugación tuvo lugar en una centrífuga Hanil Supra 22K. El secado de las muestras se ejecutó en una estufa de vacío Heraeus VTR 5022. La preparación de los compósitos se realizó mediante un mezclador de fusión con doble tornillo Brabender[®] Plasti Corder, y una prensa hidráulica HP modelo D-50.

En materia de caracterización, la espectrofotoscopia UV-VIS se realizó con un espectrofotómetro Rayleigh UV-1601; el análisis RAMAN con un espectrómetro WITec Alpha 300-RA; la difracción de rayos X a través de un difractómetro de rayos X Bruker D8 *Advance*, con radiación Cu $K\alpha$; las imágenes de microscopía electrónica de barrido de campo fueron adquiridas con un microscopio FEI QuantaTM FEG SEM; y el estudio cualitativo de la dispersión de partículas con un microscopio óptico Leica DMLS, que incluye una cámara Leica MC 170 HD. El ángulo de contacto fue registrado con una cámara digital Nikon D5300, empleando un lente AF-S Micro NIKKOR 40 mm.

Los ensayos de tracción para estudiar las propiedades mecánicas de los compósitos fueron efectuados en un equipo Instron[®], modelo EMIC 23-5D. El análisis termogravimétrico de las muestras fue llevado a cabo en un equipo TG 209 F1 Netzsch Libra. Las propiedades de

barrera, para el caso del oxígeno, fueron evaluadas a través de un instrumento especializado en la medición de permeabilidad a gases, específicamente, se empleó un equipo Lyssy, modelo L100-50.

2.2. Exfoliación del disulfuro de molibdeno

Para llevar a cabo este proceso, primeramente, fue preparada una solución de ácido acético al 1 % v/v, en medio acuoso. Para esto, se añadieron 10 mL del ácido en 990 mL de agua destilada. Luego, fueron masados 665 mg de quitosano y agregados a la solución ácida anterior, manteniendo un régimen de agitación por 2 h a 400 rpm. Una vez finalizado dicho proceso, y con el biopolímero completamente disuelto, se procedió a masar 2 g de MoS₂ en su forma *bulk*, con objeto de ser mezclado con la solución de ácido acético/quitosano por otras 2 h. Posterior a la homogeneización del compuesto inorgánico en la solución ácida, se realizó una etapa de sonicación por sonda sobre la mezcla obtenida en un período total de 4 h. El equipo usado para tal procedimiento operaba a 20 kHz (amplitud del 40 % de su frecuencia de ultrasonido), con un ciclo de 5 s de encendido/apagado; es decir, el tiempo efectivo de sonicación fue de 2 h. Además, con objeto de homogeneizar la muestra, la solución era retirada del equipo de sonicación en intervalos de 1 h, sometiéndose a un período de agitación de 2 min.

Con la culminación del proceso de ultrasonido, la solución fue conducida a dos etapas de centrifugación. La primera se llevó a cabo con una velocidad de rotación de 1.500 rpm en un período de 10 min; esto con el objetivo de separar las nanopartículas exfoliadas de MoS₂ (contenidas en el sobrenadante) de aquellas que no fueron exfoliadas o que permanecían en su forma *bulk*. Estas últimas, presentes en el precipitado, fueron descartadas. Por otra parte, el segundo proceso de centrifugación fue efectuado sobre el sobrenadante obtenido desde la etapa previa, empleando 8.000 rpm en un tiempo de 15 min. Tales condiciones permitieron remover el exceso de quitosano y separar las nanopartículas mediante la fuerza centrífuga generada durante la operación. Finalmente, el sobrenadante de la segunda centrifugación fue descartado, mientras que el sedimento de MoS₂ fue sometido a un proceso de secado, cuya temperatura fue fijada en 40 °C por 8 h.

2.3. Caracterización de las nanopartículas

Con el propósito de efectuar espectrofotoscopia UV-VIS sobre las nanopartículas, fue extraída una muestra de 3 mL desde el sobrenadante de la primera centrifugación, usando como referencia la solución de ácido acético al 1 % p/p. Además, a fin de dilucidar cambios en el espectro de las nanopartículas una vez que son dispersadas nuevamente en solución, fueron añadidos 2,5 mg de nanoláminas exfoliadas de MoS₂ en dos soluciones de 25 mL cada una: ácido acético (1 % p/p) y agua destilada. También, se efectuó un procedimiento análogo con el *bulk* del compuesto inorgánico, donde la dispersión de las partículas se llevó a cabo mediante un baño ultrasónico durante 10 min. Complementario a la caracterización anterior, también fue efectuada espectroscopia RAMAN en las nanopartículas exfoliadas y el *bulk* de MoS₂, utilizando 15 mg de estas en formato polvo para la medición. Por otra parte, se efectuaron pruebas de difracción de rayos X (XRD) en ambas muestras: *bulk* y nanopartículas exfoliadas, empleando una cantidad idéntica a la especificada para la prueba anterior y con el mismo

formato. Finalmente, la morfología de las nanopartículas, tanto como *bulk* o exfoliadas, fue estudiada por medio de una microscopía electrónica de barrido de campo (FE-SEM).

2.4. Preparación de los nanocompuestos

Los nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad y disulfuro de molibdeno (LLDPE/MoS₂) fueron preparados a través de un mezclador de fusión con doble tornillo, cuya capacidad alcanza los 40 cm³. El proceso fue llevado a cabo en un tiempo total de 10 min: 2 min destinados a la carga de materiales y 8 min de mezclado efectivo. La velocidad empleada durante la operación fue de 110 rpm, manteniendo una temperatura de 180 °C. El producto obtenido desde el procedimiento descrito con anterioridad, fue transformado a un formato *pellet*, pues así resulta más fácil el prensado en fusión. Esta labor fue realizada en una prensa hidráulica a una temperatura de 180 °C, con un sistema incluido de calentamiento y enfriamiento por agua. Tal metodología fue análoga para cada concentración de MoS₂ en la matriz polimérica, es decir: LLDPE (control), LLDPE/MoS₂ 0,5 % p/p, LLDPE/MoS₂ 1,0 % p/p y LLDPE/MoS₂ 3,0 % p/p, generando, para cada caso, 5 muestras de 0,1 mm de espesor para las pruebas de permeabilidad y 1 muestra de 1,0 mm para los ensayos de tracción.

2.5. Caracterización de los nanocompuestos

Los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂ fueron caracterizados de acuerdo con propiedades atinentes a los materiales utilizados en el envasado de alimentos. De esta forma, el procedimiento metodológico incluyó la identificación de los materiales según su estructura, composición y morfología; el estudio de las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción; la evaluación de la resistencia térmica; el comportamiento de barrera, tanto para el vapor de agua como el oxígeno; la actividad fotocatalítica; y el desempeño antibacteriano de los compósitos, para cada concentración de MoS₂.

Análisis espectrométrico y microscópico

Con el objetivo de conocer los modos vibracionales de los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂, además de obtener una estimación del grado de exfoliación del inorgánico en la matriz polimérica, fue realizado un análisis RAMAN para cada una de las concentraciones de MoS₂, acompañado de una espectrofotometría UV-VIS. Asimismo, a fin de revelar información estructural, fue ejecutada una difracción de rayos X sobre las muestras.

A modo de tener una estimación cualitativa del nivel de dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, se llevó a cabo un estudio a través de un microscopio óptico y una cámara de alta definición anclada al equipo. A partir de ello, fueron capturadas imágenes para cada una de las concentraciones de MoS₂, usando lentes objetivos con magnificación de: 5×, 20× y 50×. Posterior a ello, los registros fotográficos obtenidos fueron procesados por medio de un filtro binario en el *software* ImageJ. Por otra parte, a fin de estudiar la topografía en la superficie de los compósitos poliméricos, fue efectuado un análisis de rugosidad mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) en triplicado.

El ángulo de contacto de los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂ fue cuantificado mediante

el método de la “gota estática”. Este consiste en la aplicación de una gota de agua destilada (con una cantidad cercana a 0,2 mL) sobre la superficie de los *films*. Luego, evitando que transcurriera un período de tiempo prolongado desde su aplicación, se procedió a la captura frontal del perfil formado por la gota a través de una cámara digital. Finalmente, la estimación del ángulo fue efectuada con el *software* ImageJ, empleando el *plug-in* *Contact Angle*. El número de mediciones realizadas fue cinco, reportando el promedio y desviación estándar.

Propiedades mecánicas

En relación con las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂, estas fueron evaluadas a través de ensayos de tracción adecuados para el estudio de termoplásticos, es decir, empleando una tasa de alargamiento correspondiente a 50 mm/min. La preparación de las muestras fue realizada mediante el uso de un molde de acero, a fin de cortar los especímenes de acuerdo con la norma ASTM D638. Así, fueron realizadas cinco pruebas para cada concentración de MoS₂ en los nanocompuestos (incluyendo el blanco de LLDPE), reportando el promedio y la desviación estándar.

Estabilidad térmica

Por otra parte, la estabilidad térmica de los nanocompuestos fue estudiada a través de un análisis termogravimétrico (TGA), bajo dos atmósferas diferentes: nitrógeno (N₂) y oxígeno (O₂). Las muestras correspondientes a cada concentración, con una masa cercana a los 4 mg, fueron depositadas y sometidas a un flujo de gas de 20 mL/min, aplicando calor a una tasa de 10 °C/min; esto con objeto de aumentar la temperatura de los materiales desde 25 °C a 700 °C.

Permeabilidad al vapor de agua

En temas de permeabilidad al vapor de agua, esta fue evaluada con el método *Dry Cup*. Para este procedimiento, se emplearon contenedores con 2 g de óxido de fósforo (V) en su interior (P₄O₁₀): compuesto que actuó como un agente de secado. Luego, los recipientes fueron cubiertos con *films* de LLDPE/MoS₂ en diferentes concentraciones y sellados herméticamente. Las muestras correspondientes al sistema descrito con anterioridad fueron estudiadas en cámaras de acrílico con una humedad relativa del 99,9% y una temperatura que oscilaba entre los 20 °C y 30 °C. Así, desde la fecha inicial de la implementación del experimento, fueron tomadas mediciones diarias durante dos semanas a través del masado de las muestras en una balanza analítica, velando por realizar el proceso experimental por triplicado para cada concentración de MoS₂. De esta forma, el incremento de la masa total en cada contendedor se tradujo como el vapor de agua que permeó a través de los *films* y reaccionó con el P₄O₁₀. En base a los valores registrados, luego de masar cada muestra, fue elaborado un gráfico relativo de la masa en función del tiempo a fin de obtener la pendiente para cada caso. Finalmente, mediante la Ecuación 2.1 fue calculada la permeabilidad al vapor de agua.

$$WVTR = \frac{d}{A \cdot P_{sat} \cdot HR} \cdot \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (2.1)$$

Donde d corresponde al espesor de cada muestra, A es el área efectiva de las muestras, P_{sat} es la presión de saturación del vapor de agua a la temperatura respectiva del sistema, HR es la humedad relativa al interior de las cámaras de acrílico, y el término dm/dt está asociado a la pendiente obtenida desde los gráficos que exhiben la variación de la masa en función del tiempo. De las pruebas realizadas en triplicado, fue extraído el promedio y la desviación estándar.

Permeabilidad al oxígeno

La capacidad de permeación del oxígeno en los nanocompuestos fue medida usando un equipo especializado en permeabilidad de gases. Primeramente, fueron preparados *films* con dimensiones de $10 \times 10 \times 0,01 \text{ cm}^3$, y sometidos a un flujo de oxígeno de 10 mL/min . De esta forma, la permeabilidad fue determinada a partir de la diferencia de presión entre ambos lados de los nanocompuestos. Así también, las pruebas fueron realizadas por triplicado.

Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂ fue estudiada a través de la degradación del azul de metileno (MB) bajo irradiación de luz visible, generada mediante una lámpara fluorescente de 18 W de potencia). En primer lugar, fueron preparados *films* con un espesor de $0,1 \text{ mm}$ y una masa, en promedio, de 130 mg . Estos fueron sumergidas en 40 mL de una solución de MB al $0,03 \text{ mM}$, manteniéndose en un entorno oscuro durante 72 h , con el propósito de alcanzar un estado de equilibrio en lo que respecta a la adsorción del MB en la superficie de los compósitos. Posterior a ello, los *films* inmersos en la solución de colorante fueron irradiados con luz visible durante 168 h , extrayendo 3 mL de la sustancia líquida en intervalos de 24 h . Las muestras extraídas fueron sometidas a una fotometría a 664 nm para obtener la absorbancia, donde el porcentaje de degradación fue calculado de acuerdo con la Ecuación 2.2:

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial de MB y C_t es la concentración de MB en un cierto tiempo de reacción t . Así también, con el propósito de identificar las ROS generadas durante el proceso de reacción fotocatalítico del MB, fueron empleados inhibidores. De esta forma, los huecos y radicales hidroxilos se detectaron a través de la adición de metanol (MeOH) y acetonitrilo (ACN), respectivamente. La concentración de azul de metileno fue de 10 ppm , mientras que la de inhibidores alcanzó 5 mmol/L .

Actividad antibacteriana

En cuanto a las propiedades antimicrobianas de los nanocompuestos, se efectuó un análisis de acuerdo con el estándar internacional ISO 22196:2011, correspondiente a plásticos y superficies no porosas. Para el proceso experimental fueron empleadas las cepas bacterianas *Salmonella bongori* y *Listeria monocytogenes*, evaluando, para el caso de cada compósito polimérico, la viabilidad celular de los microorganismos mencionados luego de un período de

incubación de 6, 8 y 24 h. Las pruebas fueron realizadas por triplicado, bajo condiciones de luz visible.

En relación con los parámetros de estudio, la reducción de la carga bacteriana con respecto al inóculo inicial (I) y al control de LLDPE (R), fue calculada según las Ecuaciones 2.3 y 2.4, respectivamente.

$$I [\%] = \left[\frac{C - (A \text{ o } B)}{C} \right] \cdot 100 \quad (2.3)$$

$$R [\%] = \left[\frac{A - B}{A} \right] \cdot 100 \quad (2.4)$$

Donde C corresponde a la concentración bacteriana del inóculo inicial; A es la concentración de bacterias en el control, luego de un período de incubación predeterminado; y B es la concentración bacteriana en las muestras que poseen un agente biocida, posterior al mismo intervalo de tiempo empleado para la inoculación en el control. El recuento preliminar de las bacterias incubadas fue de $2,0 \times 10^6$ UFC/mL para el caso de *Salmonella bongori* X 9620, mientras que para *Listeria monocytogenes* ATCC 19115 ascendió a $1,1 \times 10^7$ UFC/mL.

Capítulo 3

Resultados y discusiones

3.1. Preparación y caracterización de las nanopartículas

La exfoliación del MoS₂ fue realizada a través de un método con una directriz ecológica y simple. El proceso tuvo como fundamento la utilización de quitosano como agente estabilizador de la suspensión, pues el biopolímero permitió el debilitamiento de las fuerzas de Van der Waals entre las capas del MoS₂ en su forma *bulk* [99], esto mediante el fenómeno de intercalación generado por el tratamiento de ultrasonificación. Tal como fue detallado en la Sección 1.4.1, los múltiples grupos hidroxilos y aminos del CS, además de su naturaleza catiónica en medio ácido, facilitan la donación de carga positiva al sistema CS-MoS₂, traduciéndose en la estabilidad de las nanoláminas en solución acuosa [173].

El comportamiento de las nanoláminas de MoS₂ descrito en el párrafo anterior puede ser corroborado con los resultados obtenidos según el análisis UV-VIS en diversas soluciones (véase Figura 3.1). En bibliografía se ha reportado que las NPs de MoS₂ exfoliadas, es decir, aquellas constituidas por un bajo número de monocapas, exhiben dos *peaks* de absorción característicos en los 624 y 682 nm, aproximadamente (Figura 3.1a). Tal espectro guarda relación con la fase 2H del compuesto dicalcogenuro en monocapas, demostrando que el proceso de exfoliación, en solución ácida y asistido por el CS, fue exitoso. Ahora bien, dicho resultado fue obtenido al efectuar UV-VIS al sobrenadante de la primera centrifugación, esto es, a la suspensión de las nanoláminas de MoS₂ exfoliadas en ácido acético; sin embargo, luego del proceso de secado, efectuado a los sedimentos obtenidos desde la segunda centrifugación, se reportaron resultados que sugirieron la reagrupación de las capas del compuesto inorgánico, donde la curva obtenida tuvo un comportamiento similar al del MoS₂ en su forma *bulk*. Las Figuras 3.1b y 3.1c muestran la absorbancia del polvo de MoS₂ exfoliado que fue dispersado en soluciones de ácido acético y agua destilada, respectivamente. En ellas, es posible constatar un cambio en el comportamiento de la absorbancia en comparación con las NPs exfoliadas, pues ambos *peaks* presentan un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda, así como una tendencia creciente de la absorbancia en lo que respecta al espectro en general. Tales observaciones coinciden con lo señalado por Nguyen *et al.* [174] en relación con nanoláminas no exfoliadas, dilucidando la tendencia de las monocapas a reagruparse posterior al proceso de secado.

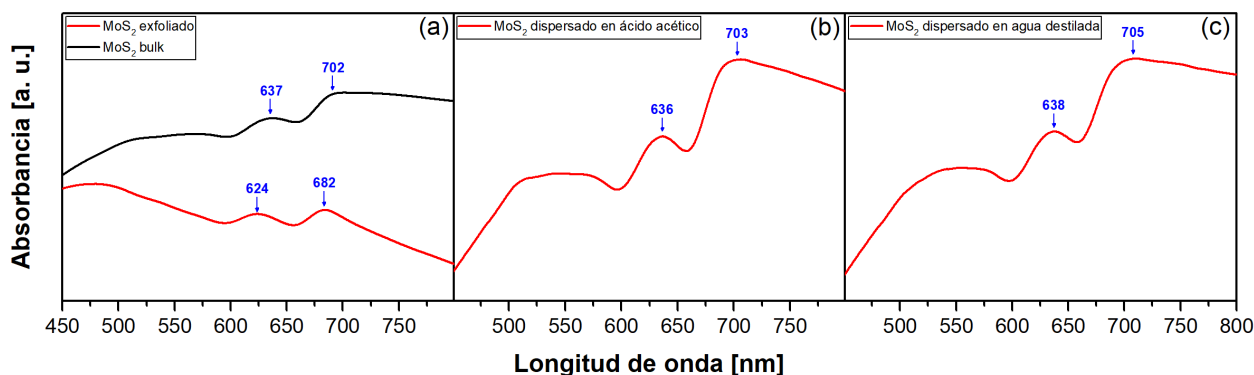


Figura 3.1: Absorbancia UV-VIS obtenida para las nanoláminas de MoS_2 en diversas soluciones: (a) sobrenadante de la primera centrifugación y partículas no exfoliadas en ácido acético; (b) solución con nanopartículas dispersadas en ácido acético, obtenidas luego del proceso de secado al sedimento de la segunda centrifugación; y (c) solución con nanopartículas dispersadas en agua destilada, obtenidas luego del proceso de secado al sedimento de la segunda centrifugación

Por otra parte, para seguir validando el proceso de exfoliación con asistencia de CS, las NPs de MoS_2 fueron estudiadas a partir de espectroscopía RAMAN. Es sabido que la reducción en el número de capas de S-Mo-S coincide con el incremento en la intensidad del modo vibracional *in-plane* (E_{2g}^1), si es comparado con el modo *out-plane* (A_{1g}). Dicho comportamiento se explica por el ya mencionado debilitamiento de las fuerzas de Van der Waals, además de la influencia de adsorbentes presentes en la superficie del MoS_2 [175]. Asimismo, cuando las NPS están exfoliadas, se evidencia un desplazamiento del *peak* E_{2g}^1 hacia un número de onda más alto, mientras que el *peak* A_{1g} lo hace a valores más bajos [99, 117, 175]. La distancia mayor entre ambos *peaks*, que ha sido reportada para el caso de un mayor número de capas, podría tener como fundamento la transición de capas superficiales a *bulk*, junto con la influencia de los cambios estructurales inducidos por el apilamiento y a las interacciones de Coulomb de largo alcance [176].

Ahora, en relación con los resultados obtenidos según la metodología atinente a este trabajo, en la Figura 3.2 se observa que la diferencia entre el número de onda de ambos *peaks* ($\Delta\nu$) para el caso del MoS_2 en su forma *bulk* es de $25,58 \text{ cm}^{-1}$, mientras que aquellas tratadas previamente con ultrasonido evidenciaron un $\Delta\nu$ de $26,86 \text{ cm}^{-1}$. Esto refleja que las nanoláminas de MoS_2 no fueron exfoliadas satisfactoriamente, o bien, el proceso de secado del sedimento de la segunda centrifugación conllevó a la reagrupación de las monocapas. Con objeto de respaldar la aseveración anterior, diversos trabajos han relatado la problemática asociada al reapilamiento de las nanoláminas del compuesto inorgánico cuando es sometido a operaciones que buscan obtener un polvo seco. Wu *et al.* [177] observó que la diferencia de desplazamiento entre los dos modos para las láminas exfoliadas era equivalente a la del polvo inicial, probablemente, debido a la agregación durante el proceso de deposición/secado en el sustrato. Luego, dentro de las causas que explican el fenómeno de reagrupación es posible encontrar que cuando la muestra es secada completamente, las moléculas intercaladas son eliminadas, y las fuerzas de atracción de Van der Waals restauradas nuevamente entre las capas, impidiendo la entrada de solventes [173, 178]. En adición, la brecha entre los *peaks* E_{2g}^1 y A_{1g} de partículas de MoS_2 exfoliadas con asistencia de CS es levemente mayor en comparación con la encontrada en las capas de MoS_2 según exfoliación mecánica, esto debido

al incremento del grosor de las nanoláminas causado por la presencia del CS en la superficie de estas [117]. Por otra parte, para el caso de las partículas de MoS₂ exfoliadas se registró una diferencia de 69,8 en las intensidades relativas correspondientes a los modos E¹_{2g} y A_{1g}, mientras que el *bulk* exhibió una disparidad de 56,7. Este aspecto confirma que, posterior a la etapa de secado, no fue generado un debilitamiento efectivo de las fuerzas de Van der Waals entre las nanoláminas del MoS₂ [175].

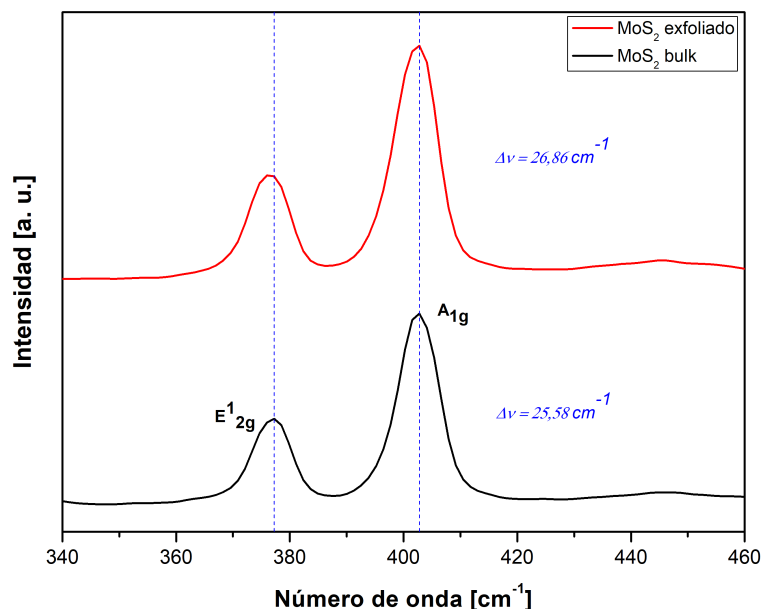


Figura 3.2: Resultados de la espectroscopía RAMAN efectuada sobre las nanopartículas de MoS₂ exfoliadas y sin exfoliar. Se presentan los peaks característicos correspondientes a los modos vibracionales E¹_{2g} y A_{1g}

Además de los análisis ya mencionados, la difracción de rayos X es una técnica que también permite identificar la exfoliación del *bulk* de MoS₂ en pos de obtener nanoláminas. El *peak* característico del MoS₂ se presenta en el ángulo $2\theta = 14,4^\circ$, correspondiente a reflexiones del plano 002. Así, la intensidad de dicho *peak* de difracción sugiere que el material prístino posee un alto número de planos cristalinos, cuya orientación radica en tal dirección [179]. Con respecto a las partículas exfoliadas, se ha reportado la disminución de la intensidad del *peak* correspondiente al plano 002, esto debido a la ausencia de una interferencia constructiva generada por los planos cristalinos. Además, debido a la asistencia de CS en el proceso de exfoliación, se espera un leve ensanchamiento del patrón de difracción en el mismo plano [96,99].

En concordancia con los resultados presentados previamente, no fue evidenciado un cambio significativo en el espectro de difracción correspondiente a las partículas de MoS₂ exfoliadas. Según lo exhibido en la Figura 3.3, los planos asociados a los *peaks*, identificados en los ángulos: 14° , 28° , 32° , 33° , 35° , 39° , 44° , 49° , 56° , 58° , 60° y 70° , corresponden a los planos según los índices de Miller (hkl): (002), (004), (100), (101), (102), (103), (006), (105), (106), (110), (008) y (108), respectivamente. El primero de ellos, que coincide con el de mayor prominencia, está asociado el estado de agrupación de las capas; mientras que los planos de los ángulos colindantes entregan información acerca de la cristalinidad en el plano [180]. Asimismo, la intensidad relativa del plano (002) para el caso del MoS₂ exfoliado evidencia

un incremento en comparación con su contraparte, lo que podría reflejar la ausencia de monocapas en la estructura final del compuesto inorgánico. Tal aspecto reafirma la tendencia de las NPs a reagruparse durante la etapa de secado.

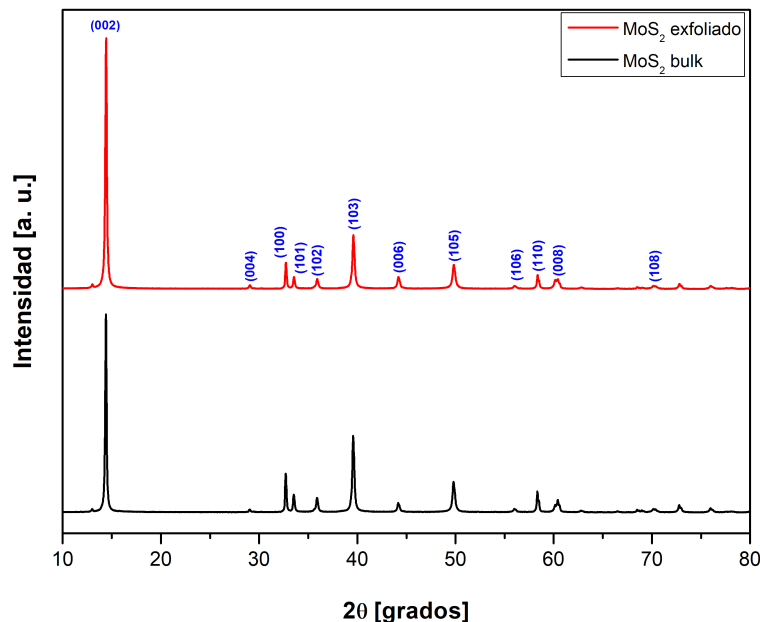


Figura 3.3: Resultados de la difracción de rayos X efectuada sobre las nanopartículas de MoS_2 exfoliadas y sin exfoliar. Se presentan los valores de los planos de la red (hkl) de acuerdo con los ángulos correspondientes

Con objeto de tener una estimación del tamaño de los cristalitos, a partir de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, se presenta la ecuación de Scherrer (véase Ecuación 3.1), cuyo fundamento radica en el estudio del ensanchamiento de los *peaks* en el patrón de difracción.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde D es el tamaño promedio de los dominios cristalinos ordenados; k es un factor adimensional que depende de la forma, y su valor típico es 0,9; λ es la longitud de onda del XRD para un difractómetro con radiación $\text{Cu K}\alpha$; β corresponde a la línea de ensanchamiento ubicada en la mitad de la máxima intensidad del *peak* (FWHM) en radianes, esto después de sustraer la línea de ensanchamiento instrumental; y θ es el ángulo de Bragg. Así, con el conocimiento de los parámetros partícipes de la Ecuación 3.1, es posible cuantificar el tamaño promedio de los cristalitos para el *bulk* de MoS_2 y las partículas exfoliadas.

En la Tabla 3.1 se detalla el tamaño promedio de los cristalitos en el dominio ordenado, así como el número de capas aproximado para cada muestra. Luego, para el cálculo del último parámetro mencionado, se empleó un valor de 6,5 Å en lo que respecta a la distancia interlamilar del MoS_2 ; valor que ha sido reportado en imágenes extraídas desde microscopía de fuerza atómica [181], y es similar al obtenido según la Ley de Bragg (6,2 Å). De esta forma, fue deducido que previo al proceso de exfoliación las partículas mantenían un número de capas

cercano a 66; sin embargo, aquellas que fueron sometidas al ultrasonido no reportaron una diferencia significativa, pues el número de capas estimado alcanzó 58. Dicho aspecto toma relevancia en las propiedades resultantes del compuesto dicalcogenuro, específicamente, en aquellas relacionadas con sus atributos como semiconductor, ya que un menor número de capas se traduce en una transición desde una banda indirecta a una directa [179–181].

Tabla 3.1: *Tamaño promedio de los dominios cristalinos ordenados y número de capas aproximado para las muestras en formato polvo del bulk de MoS₂ y como partículas exfoliadas. Se presenta también el valor FWHM correspondiente ángulo 14,4°, es decir, el plano (002)*

Muestra	FWHM [rad]	Tamaño del cristalito [nm]	Número de capas
MoS ₂ bulk	$3,27 \times 10^{-3}$	42,75	66
MoS ₂ exfoliado	$3,73 \times 10^{-3}$	37,51	58

Ahora bien, el ensanchamiento del *peak* atinente al plano (002) para el caso del material exfoliado podría ser consecuencia de la interacción de las nanoláminas con el CS (véase Figura 3.4); aspecto que guarda concordancia con los resultados hallados en la espectroscopía RAMAN.

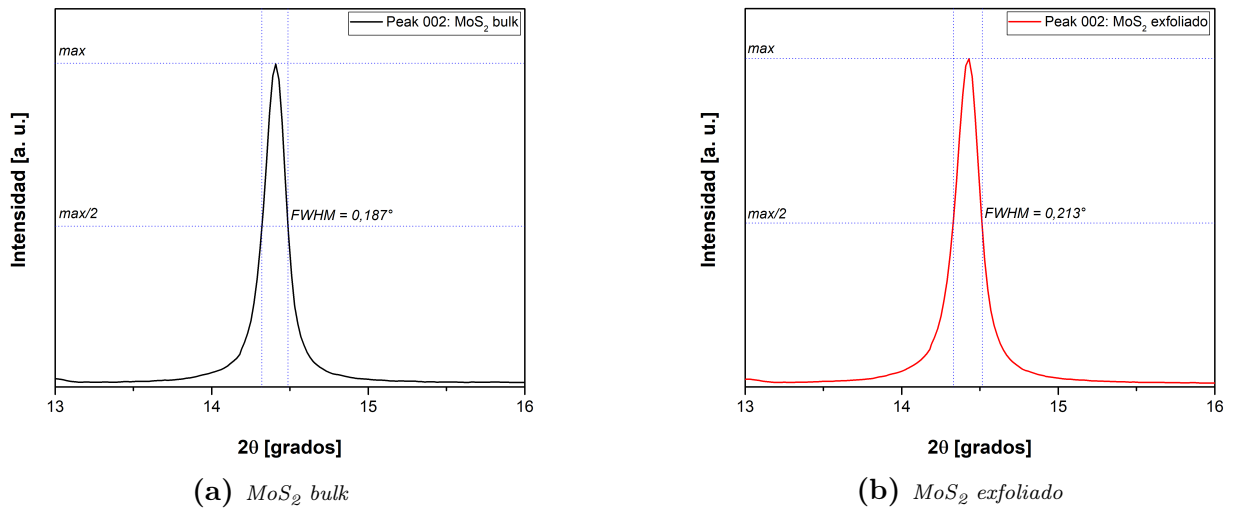


Figura 3.4: *Anchura a media altura del peak correspondiente al plano (002) para el caso de: (a) nanopartículas de MoS₂ como bulk, y (b) nanopartículas de MoS₂ exfoliadas. Si bien la intensidad del peak para las partículas que fueron sometidas a ultrasonido es mayor, también se evidencia un incremento en la FWHM*

El análisis morfológico efectuado sobre las partículas de MoS₂ también guarda concordancia con los resultados discutidos con anterioridad. Las imágenes SEM, tanto para el *bulk* como para las láminas exfoliadas del compuesto inorgánico, no reflejaron cambios significativos en una escala micrométrica (véase Figura 3.5). No obstante lo anterior, hay zonas del sistema CS-MoS₂ donde es posible observar partículas exfoliadas, tal como se muestra en la Figura 3.6a. Esto podría sugerir la exfoliación parcial a través del proceso de sonicación con asistencia de CS, siendo el procedimiento de secado la etapa crítica, pues allí las partículas tienden a reagruparse. Así también, se ha reportado que el grosor de las hojuelas en formato de monocapa tienen dimensiones que van desde 0,65 nm a 2 nm; sin embargo, las partículas que fueron sonicadas presentan dimensiones que van desde los 50 a los 100 nm (véase

Figura 3.6b), sugiriendo la existencia de aglomerados producto de las fuerzas de atracción de Van der Waals restauradas entre las capas [178]. Ahora bien, estos tamaños son mayores a los determinados a partir de la ecuación de Scherrer (véase Tabla 3.1); sin embargo, tales discrepancias podrían ser atribuidas a la aleatoriedad en la elección de nanoláminas para la estimación del grosor, siendo esta última variable dependiente de la zona focal desde donde fueron extraídas las imágenes SEM.

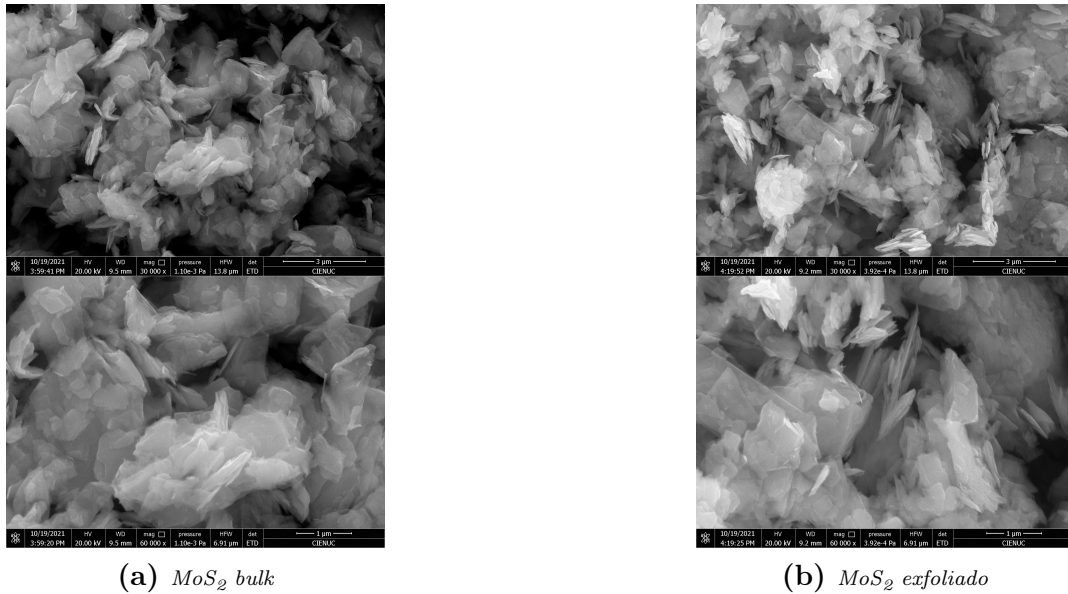


Figura 3.5: Imágenes SEM para nanopartículas de MoS_2 en su forma: (a) bulk, y (b) exfoliadas. Se muestran las respectivas escalas micrométricas, correspondientes a niveles de magnificación de $30.000\times$ y $60.000\times$ (imagen superior e inferior, respectivamente)



Figura 3.6: Imágenes SEM para nanopartículas exfoliadas de MoS_2 . Se presenta (a) la morfología de las nanoláminas en un nivel de magnificación de $100.000\times$; así como (b) el grosor aproximado de las capas observadas desde una vista lateral, con una magnificación de $250.000\times$

Los aspectos dilucidados a partir de las imágenes presentadas previamente, en lo que respecta a la reagrupación de las láminas de MoS_2 , se pueden verificar mediante un análisis cualitativo acerca de la distribución de las partículas tanto en el momento precedente como en el ulterior al proceso de exfoliación. La Figura 3.7 presenta dicho aspecto en niveles de magnificación correspondientes a $2.500\times$ y $10.000\times$, donde en el caso de las partículas sometidas a un proceso de sonicación previo, se observan estructuras esféricas con aglomerados prominentes de hojuelas, lo que podría sugerir la influencia del CS como aglomerante; mientras que el polvo del MoS_2 sin exfoliar posee una distribución más uniforme. Esto vuelve a

demostrar que luego del proceso de secado las partículas del inorgánico tienden a reagruparse nuevamente.

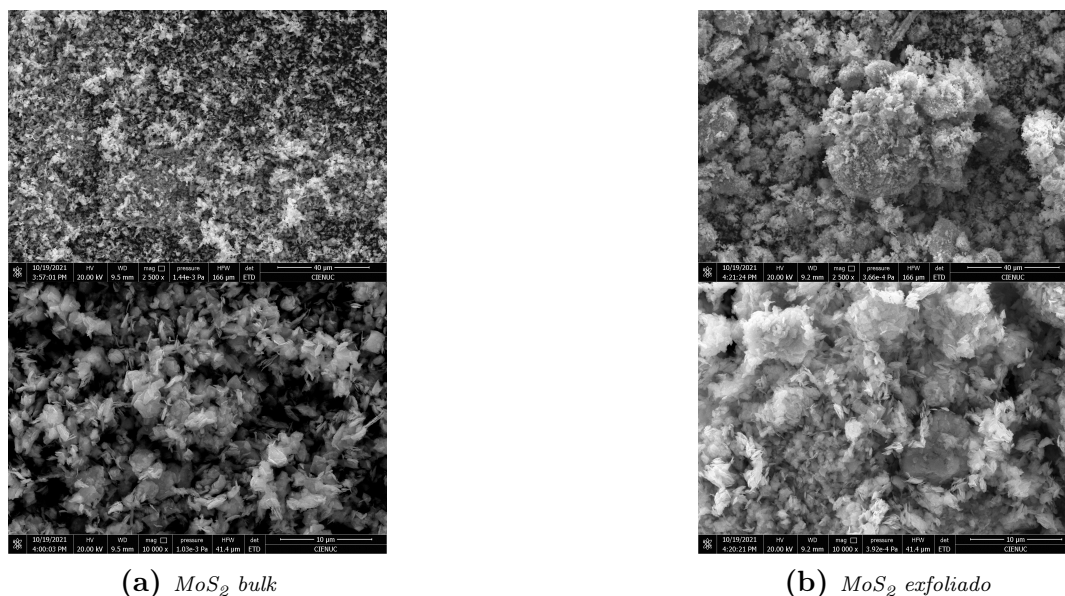


Figura 3.7: Morfología de las nanopartículas de MoS_2 , según SEM, en su forma: (a) bulk, y (b) exfoliadas. Se muestran los niveles de magnificación correspondientes a $2.500\times$ y $10.000\times$ (imagen superior e inferior, respectivamente)

Si bien era esperado que el CS permaneciera entre las láminas de MoS_2 con objeto de evitar la reagrupación de estas, los resultados obtenidos demostraron que las capas del compuesto inorgánico, que lograron ser exfoliadas mediante ultrasonido en un medio ácido, se reagruparon posterior al secado del sedimento proveniente desde la segunda centrifugación. A medida que el solvente acuoso comenzaba a evaporarse, la concentración de cationes (aportados por la solución de ácido acético y quitosano) en el medio era incrementada, debilitando la repulsión de las partículas de CS- MoS_2 dotadas de carga positiva. Por lo tanto, las fuerzas interlaminares de corto alcance, tales como interacciones de Van der Waals, son capaces de plasmar predominancia en la suspensión [182].

3.2. Caracterización y propiedades de los compósitos

La dispersión de las partículas de MoS_2 en la matriz polimérica de LLDPE es un aspecto relevante para analizar, pues corresponde a un atributo que influye en las propiedades adherentes a los compósitos preparados. Por una parte, la formación de aglomerados afecta el efecto de refuerzo brindado por el MoS_2 , el desempeño como material de barrera, la estabilidad térmica, la generación de pares electrón/hueco para fines fotocatalíticos, entre otras propiedades que son relevantes en el envasado de alimentos. Por lo tanto, en base al punto señalado con anterioridad, contar con un análisis cualitativo acerca de la dispersión de partículas, es útil para generar directrices que permitan comprender de forma preliminar el comportamiento de los compósitos. Por consiguiente, se efectuó un análisis microscópico en cada uno de los nanocompósitos, incluyendo tres niveles de magnificación del lente objetivo: $5\times$, $20\times$ y $50\times$. Pese a todo, es imperante esclarecer que el equipo cuenta con una baja profundidad de campo, por lo tanto, las partículas que serán introducidas en las próximas

imágenes no representan la muestra absoluta, sino un plano en particular dentro de la matriz polimérica.

En la Figura 3.8 se presentan los resultados obtenidos, donde es posible destacar que la menor concentración del compuesto inorgánico es aquella que, visualmente, tiene un mejor grado de dispersión en la matriz polimérica y una distribución más uniforme de las partículas. Esto es esperado, pues al existir un menor número de partículas, disminuye la probabilidad de formación de aglomerados; es decir, no se advierte un alto nivel de saturación en el LLDPE por parte del MoS_2 . Ahora bien, conforme aumenta la carga del relleno, se dilucida un alza en la preponderancia de *clusters* micrométricos (expresados como pequeñas zonas oscuras con tamaños $\leq 25 \mu\text{m}$); no obstante, estos corresponden a casos aislados y no representan una región significativa dentro de los compósitos. Así, se confirma que, adicional a la exfoliación por ultrasonido, el mezclado en fundido facilita la dispersión del dicalcogenuro de metal de transición en la matriz del polímero, debido a las fuerzas de cizallamiento creadas durante el proceso.

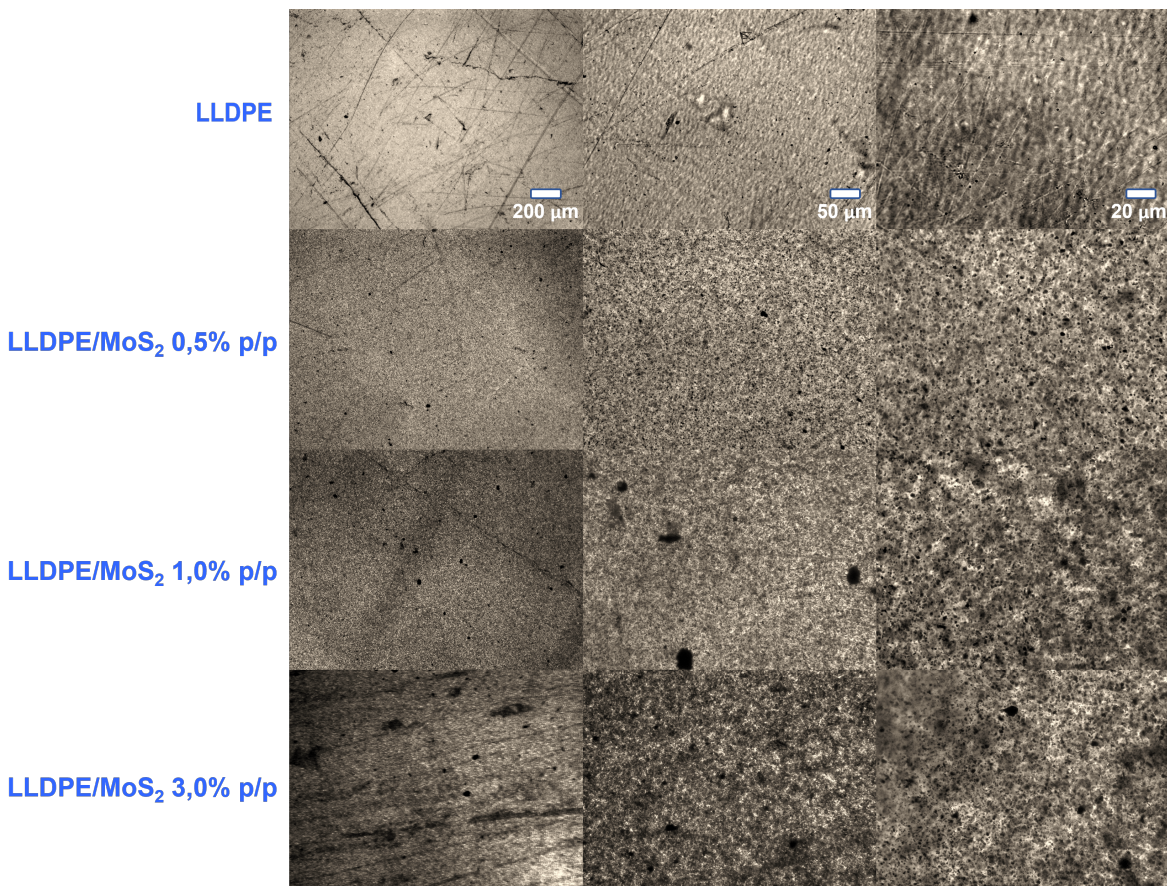


Figura 3.8: Imágenes capturadas desde el análisis microscópico efectuado sobre los nanocompuestos de LLDPE/ MoS_2 . En las filas se muestran las diferentes concentraciones del nanorelleno (incluyendo el blanco), mientras que en las columnas se presentan los diversos niveles de magnificación del microscopio

Desde otra perspectiva, cuando las partículas de MoS_2 se encuentran exfoliadas, es posible percibir dos *peaks* característicos en el espectro de absorbancia UV-VIS. Estos demuestran su prominencia en el intervalo comprendido entre 600 nm y 700 nm, donde su presencia se

debe a la transición entre la banda de valencia dividida y la banda de conducción en el punto K y el punto M de la zona de Brillouin, respectivamente [179]. Además, se diferencian del *bulk* porque en este último la energía entre los diversos *peaks* característicos proviene desde la interacción espín-órbita y del acoplamiento entre las capas, decreciendo de acuerdo con la disminución en el número de ellas. En concordancia con lo anterior, en las NPs de MoS₂ exfoliadas se ha reportado un incremento en lo que respecta a la brecha de banda óptica cuando es reducido el grosor de las nanohojas, traduciéndose en una transición desde una banda indirecta a una directa en el borde de la zona de Brillouin; aspecto que puede ser atribuido a la ausencia del acoplamiento entre las capas [179].

La Figura 3.9 refleja el espectro de absorbanza atinente a los compósitos preparados. Inmediatamente, es posible detectar que los materiales con una menor carga de MoS₂ fueron aquellos que mantuvieron concordancia con la absorción en la región UV-VIS pertinente a partículas exfoliadas. Si es comparado con los resultados mostrados en la Figura 3.1, se aprecia un leve desplazamiento de los *peaks* característicos hacia la izquierda en los casos de 0,5% p/p y 1,0% p/p (véase Figuras 3.9a y 3.9b; por ende, se podría deducir que el proceso de mezclado en fundido contribuyó a la exfoliación parcial de las partículas y, en adición, a su dispersión en el LLDPE. No obstante, con la concentración más alta de MoS₂ se observan anomalías en el espectro de absorbanza, probablemente, debido a la formación de aglomeraciones dentro de la matriz polimérica o al ruido asociado a la señal del equipo. Esto se corrobora con el fraccionamiento de los *peaks* ya mencionados previamente, e incluso, con el desplazamiento de estos hacia mayores longitudes de onda.

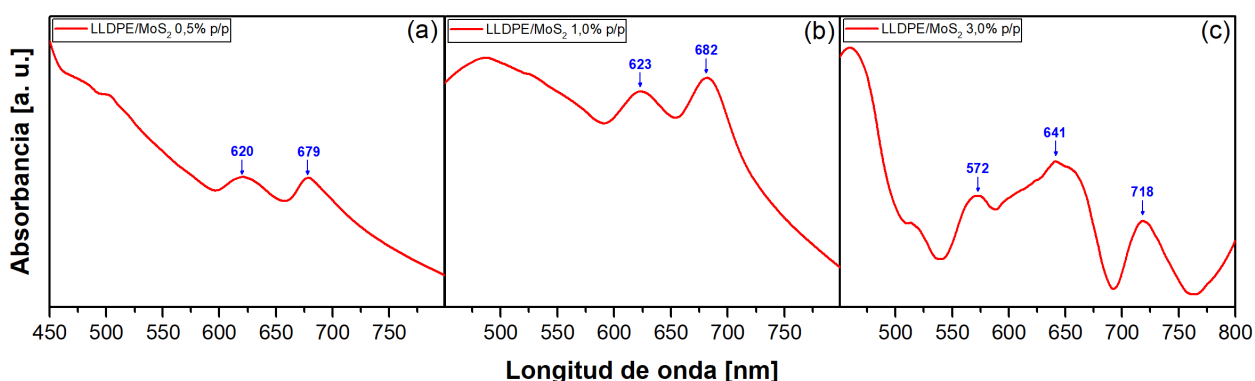


Figura 3.9: Absorbancia UV-VIS obtenida para los nanocompósitos de LLDPE/MoS₂ en diversas concentraciones: (a) LLDPE/MoS₂ con una carga de 0,5% p/p; (b) LLDPE/MoS₂ con una carga de 1,0% p/p; y (c) LLDPE/MoS₂ con una carga de 3,0% p/p. El espectro correspondiente a la concentración más alta fue sometido a un tratamiento para suavizar el ruido, esto debido a la señal del equipo

Similar a lo expuesto en la Sección 3.1, en materia de espectroscopía RAMAN, se efectuó el mismo tipo de análisis con objeto de detectar la presencia de partículas de MoS₂ en los nanocompósitos de LLDPE/MoS₂, así como la formación de agregados durante el proceso de mezclado en fundido. En la Figura 3.10, se dilucida que la única concentración de MoS₂ que reflejó una disminución en lo que respecta a $\Delta\nu$, comparado con el *bulk* ($\Delta\nu = 25,58 \text{ cm}^{-1}$), fue el caso de 1,0% p/p, con un valor de $25,16 \text{ cm}^{-1}$; mientras que las otras cargas de inorgánico ampliaron la magnitud de la distancia entre ambos *peaks*, esto si es comparado con el *bulk* de partículas. Sin embargo, además del valor de $\Delta\nu$, la diferencia entre las intensidades

relativas de ambos modos vibracionales también es un indicador del grado de dispersión de las NPs, donde una menor magnitud indica un aumento en el grado de dispersión [168, 175]. Así, en lo que respecta a este parámetro, los compósitos registraron un valor de 52,6, 49,5 y 44,4 para las concentraciones de 0,5 %, 1,0 % y 3,0 % p/p de MoS₂, respectivamente; mientras que el *bulk* exhibió un valor de 69,6. En consecuencia, a pesar de que la magnitud de $\Delta\nu$ no concuerda con lo evidenciado en los resultados de microscopía, la disminución de la intensidad relativa entre los modos E¹_{2g} y A_{1g} sería un indicio de que el proceso de mezclado en fundido fue favorable para la dispersión de las partículas en la matriz de LLDPE.

Otro de los aspectos relevantes extraído desde los resultados pertinentes al análisis RAMAN, es el desplazamiento de los *peaks* hacia mayores números de onda; esto, con respecto al espectro del *bulk* de MoS₂. Dicho comportamiento podría ser consecuencia de la interacción entre las partículas y la matriz polimérica [183], siendo este predominante por sobre la exfoliación. Así también, se ha estudiado que el efecto de aplicar una compresión sobre materiales bi-dimensionales conlleva a que los átomos de los cristales puedan acercarse entre sí, o bien, que las longitudes de los enlaces químicos presenten un acortamiento en comparación con las posiciones y longitudes normales en un cristal sin compresión [184]. Así, la compresión resultante genera que las posiciones de los *peaks* RAMAN se desplacen hacia frecuencias más altas, sugiriendo que la metodología asociada a la preparación de nanocompósitos, mediante mezclado en fundido, pudo haber desencadenado esfuerzos mecánicos de compresión sobre el MoS₂. Por lo tanto, se propone que las anomalías detectadas en los modos vibracionales del material inorgánico tuvieron como precedentes tanto la interacción interfacial polímero-partícula como la compresión ejercida sobre el relleno.

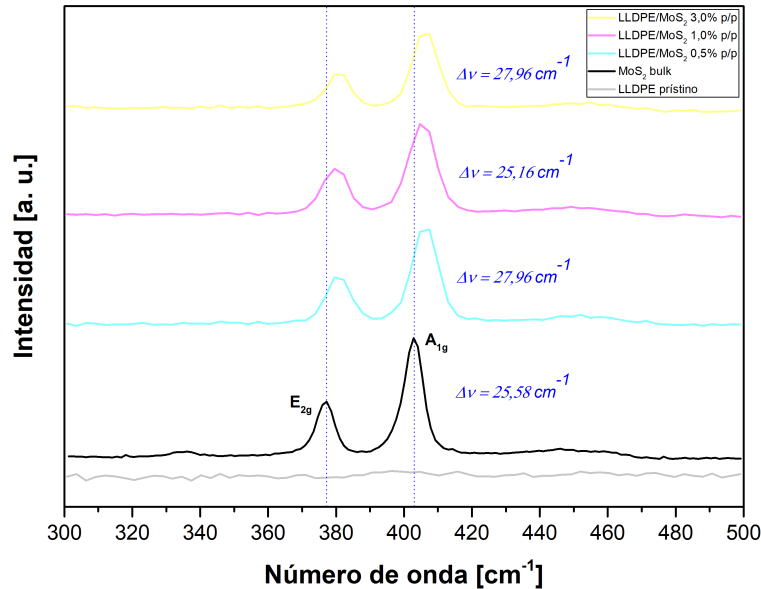


Figura 3.10: Resultados de la espectroscopía RAMAN efectuada sobre los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂, para diferentes concentraciones de partículas (incluyendo el polímero prístino). Se presentan los *peaks* característicos correspondientes a los modos vibracionales E¹_{2g} y A_{1g}

Continuando con el estudio del grado de dispersión de las NPs de MoS₂ en la matriz de LLDPE, también fue efectuado un análisis por difracción de rayos X en los compósitos preparados. En relación con ello, resulta interesante contar con antecedentes sobre el comportamiento del *peak* característico del MoS₂ (plano (002)) cuando este es dispersado en una

matriz polimérica. Chhetri *et al.* [171] sostuvo que al aumentar la carga de CTAB-MoS₂, en concentraciones similares a las del presente trabajo, los *peaks* en los ángulos $2\theta \sim 21,49^\circ$ y $23,75^\circ$ del LLDPE presentaron un incremento; sin embargo, no se observaron *peaks* asociados al MoS₂, lo que indica la completa exfoliación y distribución de dicho compuesto en el polímero. Asimismo, Feng *et al.* [172] señaló que los *peaks* característicos del compuesto aludido tampoco fueron observados en los patrones de XRD correspondiente a los compósitos de PE/MoS₂, lo que confirma la dispersión homogénea de las nanoláminas en la matriz.

No obstante lo reportado en el párrafo anterior, en la Figura 3.11 se muestran los diferentes espectros obtenidos para cada concentración de MoS₂ en la matriz de LLDPE, dejando en evidencia que el plano (002) característico del dicalcogenuro en estudio mantiene su predominancia; aspecto que diverge de las explicaciones planteadas por autores que han reportado trabajos similares [171, 172]. Además, se observa que, conforme aumenta la concentración de MoS₂, los *peaks* correspondientes a tal compuesto se exhiben con mayor intensidad. Sin embargo, este comportamiento es contrario al que presenta el LLDPE, pues la intensidad del plano (110) se reduce con el incremento de la carga. Esto se explica porque en bajas concentraciones el MoS₂ sirve como agente de nucleación, aumentando los atributos cristalinos del compósito; mientras que, para altas cargas, el inorgánico puede restringir la disposición de las cadenas del LLDPE, reduciendo su cristalinidad [185]. En base a los resultados del análisis XRD, se podría deducir que, si bien las partículas de MoS₂ están dispersas en la matriz polimérica, hay presencia de *clusters* sub-micrométricos, puesto que no se aprecia un acrecentamiento de la intensidad pertinente a los ángulos inherentes del LLDPE. En consecuencia, se desprende que no existe una compatibilidad idónea entre la interfase partícula-polímero, lo que dificulta la dispersión del relleno en la matriz.

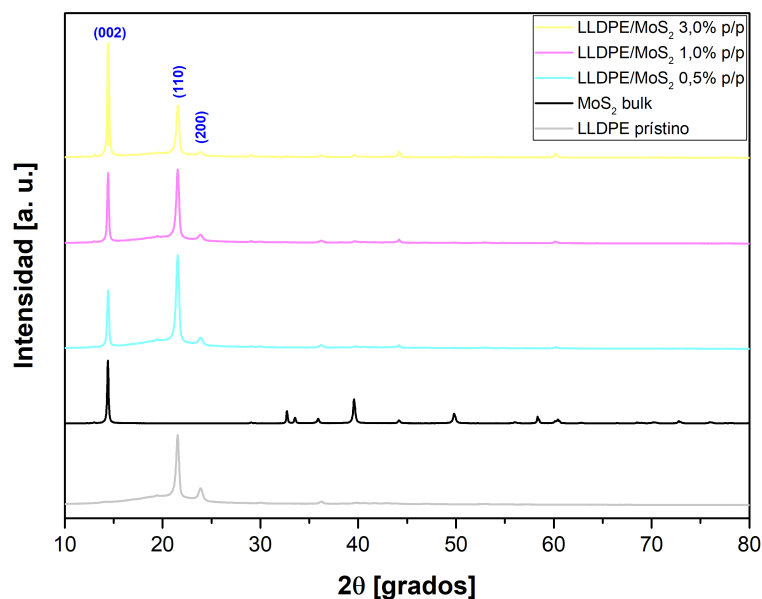


Figura 3.11: Resultados de la difracción de rayos X realizada sobre los nanocompósitos de LLDPE/MoS₂, para diferentes concentraciones de partículas (incluyendo el polímero prístino). Se presentan tanto los *peaks* característicos del MoS₂ como aquellos pertinentes a la matriz polimérica

3.2.1. Propiedades mecánicas

La Figura 3.12 exhibe los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para el módulo de Young. Este parámetro otorga información acerca de la rigidez relativa de los compósitos, es decir, relaciona la tensión aplicada sobre un material con la deformación de este. En base a ello, no fueron observadas diferencias estadísticamente significativas en los compósitos con respecto al control de LLDPE. Este comportamiento, que es contrario al efecto esperado al incluir rellenos nanométricos en una matriz polimérica, podría ser explicado por la baja relación de aspecto de las partículas de MoS_2 , además de la baja compatibilidad entre el polímero y el compuesto inorgánico. En relación con la última idea, se ha reportado que el MoS_2 tiene una conducta hidrofóbica [99]; sin embargo, recientemente ha sido puesto en evidencia que, cuando el compuesto inorgánico se encuentra en su forma *bulk*, este posee un comportamiento intrínseco que tiende a la hidrofiliidad, además de una alta energía superficial [100, 118, 186]. Este aspecto permite dilucidar que el MoS_2 cuenta con un componente polar que genera un carácter relativamente hidrofílico en la superficie del inorgánico, siempre que no adsorba contaminantes, tales como hidrocarburos [186]. Por otra parte, el LLDPE se caracteriza por ser apolar, por lo que, en base a lo planteado con anterioridad, la interacción nanopartícula/polímero no sería óptima y generaría dificultades para obtener una dispersión idónea de las partículas en la matriz polimérica.

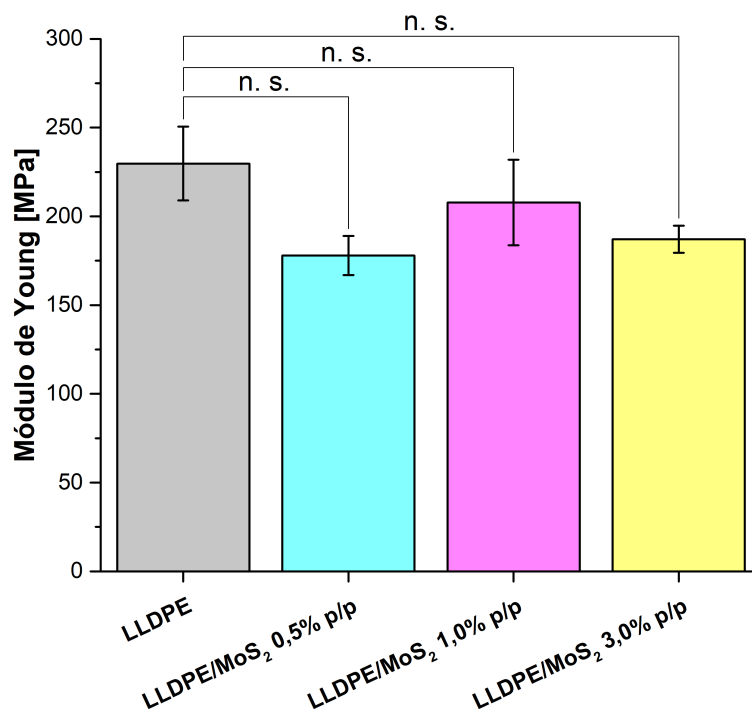


Figura 3.12: Efecto de las diferentes concentraciones de MoS_2 sobre el módulo de Young de los nancompósitos. Se muestra el promedio simple de tres mediciones independientes, junto con su respectiva desviación estándar. Además, se presentan parámetros estadísticos, donde (n. s.) denota que no existe una diferencia significativa entre los promedios de las muestras con respecto al control de LLDPE

En cuanto al alargamiento a la rotura, en la Figura 3.13 se presentan los resultados obtenidos en relación con este parámetro. Primeramente, es posible notar que el compósito con una concentración de MoS_2 al 1,0 % p/p registró una disminución del 22 % en comparación

con el control de LLDPE, mientras que las otras cargas se mantuvieron en valores cercanos a la muestra pura del polímero. Esto coincide con las aglomeraciones percibidas en microscopía para tal carga de MoS_2 , puesto que estas disminuyen la ductilidad del polímero al actuar como concentradores de tensiones [168]. De acuerdo con la tendencia general que presentan los materiales poliméricos a nanoescala, la disminución en la magnitud de la variable en estudio toma relevancia debido a la presencia de partículas en la matriz, lo que genera restricciones en lo que respecta al movimiento de las cadenas poliméricas, además de deficiencias en la interfase polímero/nanopartícula. Asimismo, el relleno de MoS_2 podría influir en la reorientación de las cadenas del LLDPE, traduciéndose en la ruptura anticipada de estas [139]. Ahora bien, el efecto negativo o poco significativo de la inclusión del MoS_2 podría tener como explicación la exfoliación parcial de las partículas, pues cuando las nanoláminas adquieren una alta relación de aspecto y un bajo espesor, estas actúan como inhibidoras de la propagación de grietas en polímeros de naturaleza semi-cristalina [140].

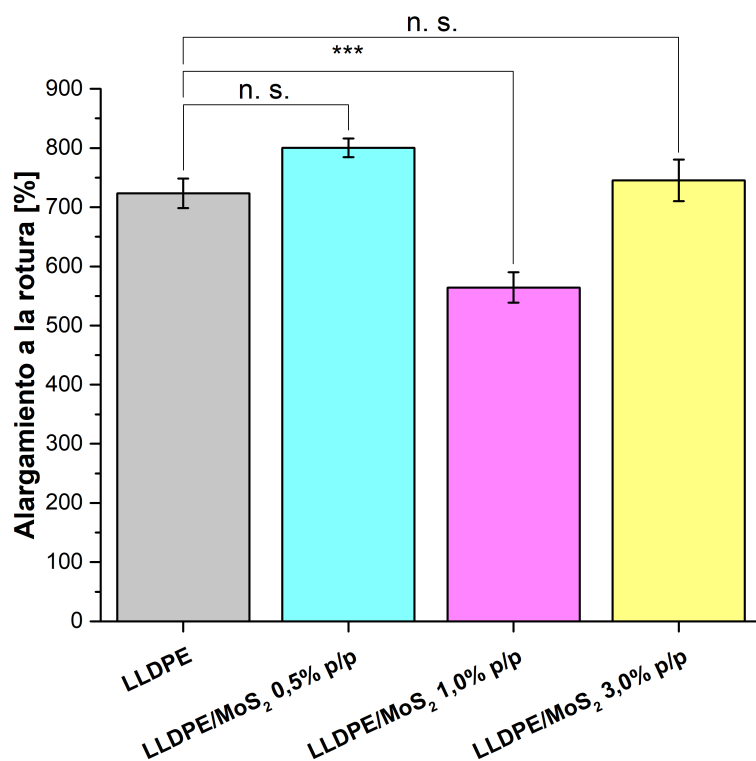


Figura 3.13: Efecto de las diferentes concentraciones de MoS_2 sobre el alargamiento a la rotura de los nanocompuestos. Se muestra el promedio simple de tres mediciones independientes, junto con su respectiva desviación estándar. Por otra parte, (n. s.) denota que no existe una diferencia significativa entre los promedios de las muestras con respecto al control de LLDPE, mientras que (***) indica una diferencia significativa con un valor $p < 0,001$ referente al blanco

A modo de respaldar la discusión anterior, en la Tabla 3.2 se presenta un resumen con el promedio de los valores, así como la desviación estándar, de las propiedades mecánicas en estudio. En base a estos, y considerando que no predominan diferencias significativas en relación con el blanco de LLDPE, se puede deducir que el MoS_2 no afecta las propiedades mecánicas de los compósitos preparados debido a su baja relación de aspecto.

Tabla 3.2: Valores correspondientes a las propiedades mecánicas exhibidas por los compósitos poliméricos de LLDPE/MoS₂. Se presenta el promedio y la desviación estándar del módulo de Young y el alargamiento a la rotura, donde cada medición fue efectuada por triplicado

Muestra	Módulo de Young [MPa]	Alargamiento a la rotura [%]
LLDPE	229,79 ± 20,79	723,64 ± 24,90
LLDPE/MoS ₂ 0,5 % p/p	177,99 ± 11,00	800,29 ± 15,76
LLDPE/MoS ₂ 1,0 % p/p	207,81 ± 24,08	564,33 ± 25,76
LLDPE/MoS ₂ 3,0 % p/p	187,18 ± 7,65	745,37 ± 35,11

3.2.2. Propiedades térmicas

La estabilidad térmica de los materiales poliméricos es una propiedad relevante en materia de envasado de alimentos, puesto que uno de sus objetivos principales radica en brindar protección ante diversos agentes externos, siendo uno de ellos la temperatura. Por consiguiente, en el presente trabajo se muestran los resultados del estudio de degradación de los compósitos de LLDPE/MoS₂. En las Figuras 3.14a y 3.14b se presenta el porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura para cada concentración del compuesto inorgánico, evaluando el desempeño de cada muestra bajo condiciones inertes (presencia de nitrógeno) y oxidantes (presencia de oxígeno), respectivamente. En el primer caso, una baja concentración de las NPs de MoS₂ provocaron una disminución de la estabilidad térmica de los compósitos en comparación con el polímero puro; sin embargo, conforme aumentaba la carga de inorgánico, también lo hacía la T₁₀, mas sin haber superado los valores registrados para el LLDPE. Un resultado similar fue observado en el parámetro T₅₀, donde el LLDPE/MoS₂ al 3,0 % p/p evidenció una leve mejoría de la estabilidad térmica en relación con la matriz polimérica sin adición de MoS₂ (véase Figuras 3.15a y 3.16a).

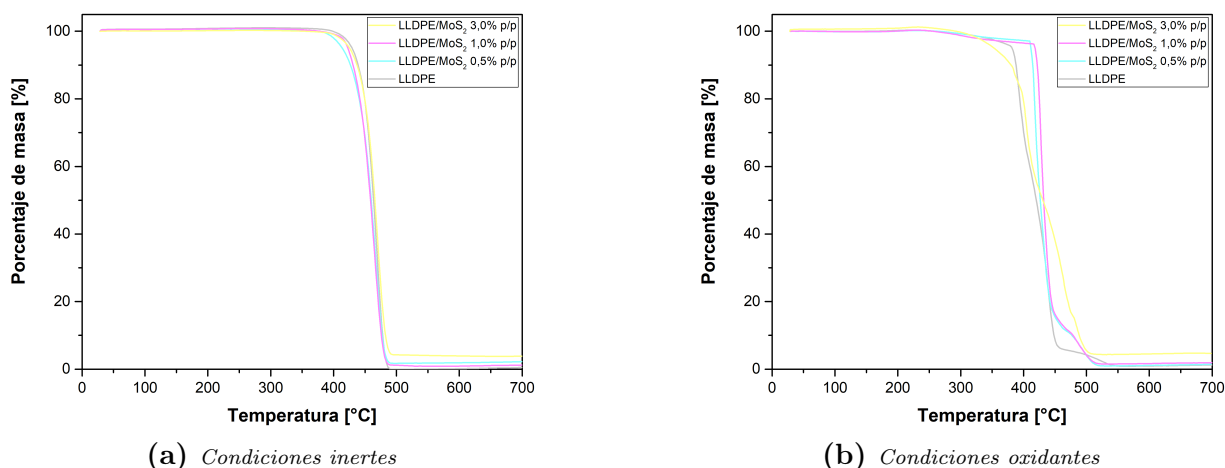


Figura 3.14: Efecto de las diferentes concentraciones de MoS₂ sobre la estabilidad térmica de la matriz de LLDPE. Se presenta el porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura, bajo condiciones inertes y oxidantes

En lo que respecta a estabilidad térmica, el argumento teórico del comportamiento de los compósitos con relleno de NPs se basa en la influencia de estas al interior de la matriz polimérica, tal como es el caso del MoS₂ o materiales análogos. Las partículas que poseen

una alta relación de aspecto se caracterizan por generar un “efecto laberinto”, es decir, el detrimento de la difusión por parte de los productos volátiles de descomposición. Así también, existen factores que influyen en la propiedad en estudio con un alto grado de sensibilidad: la morfología de las nanoláminas y su dispersión en la matriz polimérica [139]. Si bien una mejor dispersión del relleno en la matriz permite sostener el incremento en la estabilidad térmica de los materiales preparados, los resultados obtenidos bajo condiciones inertes no concuerdan con los encontrados en sistemas de polímeros/arcillas [187], ya que no hubo variaciones significativas que denoten una resistencia a la degradación térmica, si es comparado con el blanco. Ahora, debido a la divergencia de los resultados en cuanto al efecto del relleno, no se descarta la existencia de un mecanismo adicional a los señalados con anterioridad. En relación con el último punto, la disminución de la T_{10} y T_{50} en condiciones inertes tiene como posible explicación la presencia de CS en las partículas de MoS_2 . La degradación térmica del biopolímero toma lugar entre los 200 - 400 °C [99], mientras que el LLDPE se ve afectado a mayores temperaturas. Con esto, es posible deducir que existe una competencia entre el efecto estabilizador del MoS_2 , que podría aumentar la temperatura de degradación de los compósitos, y la influencia del CS, que generaría un declive en ella. Así, en bajas concentraciones del compuesto inorgánico, el efecto del biopolímero es relevante; mas, cuando es incrementada la carga de MoS_2 , se compensa la retroalimentación negativa del CS.

La degradación del PE tiene como origen la escisión térmica de los enlaces C-C, siguiendo con la formación de especies radicales mediante la reducción del peso molecular que, a su vez, es potenciada por reacciones de despropagación e inter/intratransferencia [139, 188]. Dicha premisa podría guardar relación con los resultados presentados en la Figura 3.10, donde la interacción química entre la superficie del MoS_2 y la matriz polimérica podría tener un efecto mayor en la estabilidad térmica, esto si es comparado con el “efecto laberinto” propiciado por el relleno nanométrico. En concordancia con tal aspecto, Silva-Leyton *et al.* [139] sostuvo que el óxido de grafeno era capaz de interactuar con los productos de degradación, creando una competencia entre los mecanismos ya mencionados. Por ende, además del grado de dispersión de las partículas en la matriz de LLDPE, también podría influir la interacción química entre el dicalcogenuro de metal de transición y el polímero. Esto explicaría por qué la concentración de un 3,0 % p/p de MoS_2 , a diferencia del módulo elástico, dilucida una leve mejoría en la estabilidad térmica, a pesar de ser la muestra que está más propensa a la formación de aglomerados.

Desde otra perspectiva, el desempeño de los compósitos bajo condiciones oxidantes, es decir, en presencia de oxígeno, evidenció un comportamiento diferente en comparación con la atmósfera inerte. Como tendencia general, la estabilidad térmica mejoró para la mayoría de las concentraciones de MoS_2 , reflejándose en un aumento de la T_{10} y T_{50} (véase Figuras 3.15b y 3.16b). Por ejemplo, el material con una carga intermedia de MoS_2 tuvo un alza del 8,7 % y 2,8 % en tales parámetros, respectivamente; sin embargo, fue reportado una anomalía en lo que respecta al compósito con mayor concentración. Como puede ser observado en la Figura 3.15b, la T_{10} para el caso de LLDPE/ MoS_2 al 3,0 % p/p decreció en 7,8 °C con respecto al polímero puro, lo que podría sugerir un efecto termal/catalítico por parte del MoS_2 en dicha concentración, conllevando a un declive en la estabilidad térmica del material. Así también, al haber un mayor contenido del inorgánico en la matriz polimérica, y considerando que dicha muestra es la que posee una mayor probabilidad de formar aglomerados heterogéneos, la presencia de oxígeno podría favorecer la generación de óxido de molibdeno (VI) (MoO_3) [189].

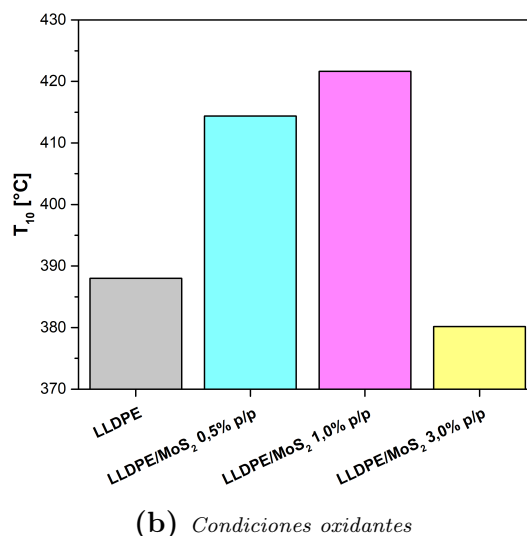
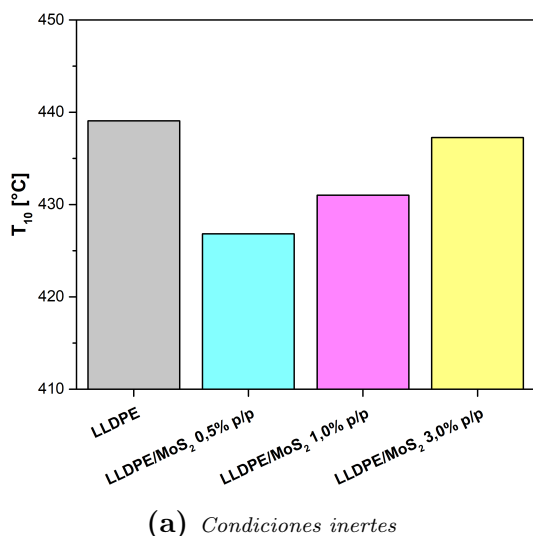


Figura 3.15: Efecto de las diferentes concentraciones de MoS_2 sobre la temperatura a la que se pierde el 10% de masa del material (T_{10}). Se presentan los resultados bajos condiciones inertes y oxidantes

Tal aspecto sería una de las bases para explicar el desplazamiento del *onset* en la curva de pérdida de masa para dicha concentración (véase Figura 3.14b) y, a su vez, se traduciría en una disminución de la T_{10} . Asimismo, el MoS_2 podría haber influido sobre la conductividad térmica del compuesto con una concentración del 3,0% p/p, pues se ha reportado que cuando el compuesto sulfurado es incluido en una matriz termoplástica, produce un aumento en la tasa de degradación del material en comparación con el polímero puro [190].

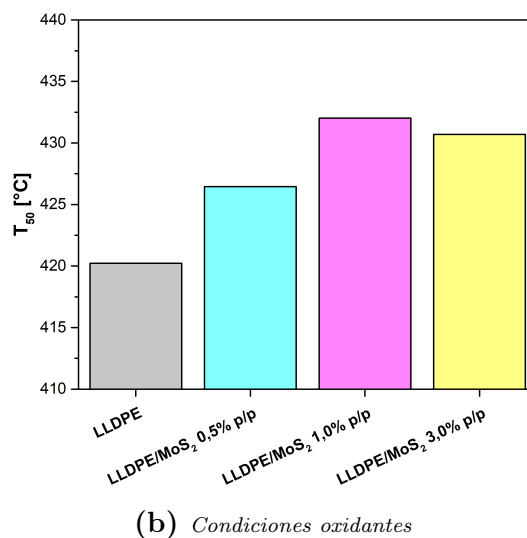
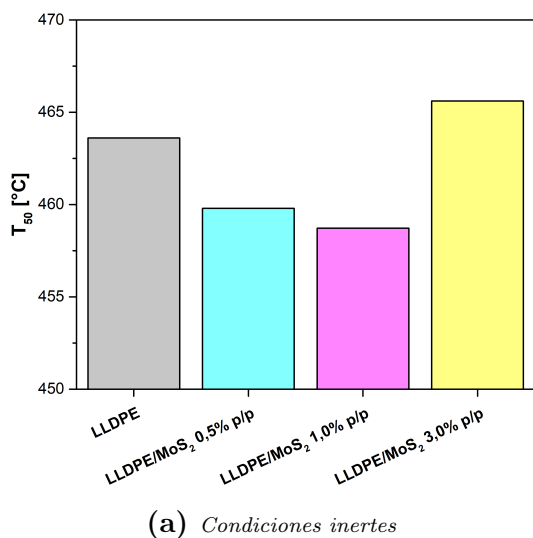


Figura 3.16: Efecto de las diferentes concentraciones de MoS_2 sobre la temperatura a la que se pierde el 50% de masa del material (T_{50}). Se presentan los resultados bajos condiciones inertes y oxidantes

El aumento de la temperatura de degradación, en los compósitos con una concentración de 0,5% y 1,0% p/p de MoS_2 , podría ser atribuido al efecto que producen las partículas con morfologías similares a arcillas en matrices poliméricas, pues estas actúan como un obstáculo

ante la difusión del oxígeno, evitando los procesos de peroxidación radical y, en efecto, la degradación térmica [187]. Asimismo, el comportamiento de las curvas de pérdida de masa posterior a la T_{50} es concordante con los resultados de trabajos previos [191], pues conforme aumenta la concentración de MoS_2 , se evidencia una mayor presencia de *char*⁶ (véase Figura 3.14b). Por una parte, el molibdeno es capaz de catalizar la formación de subproductos carbonizados en macromoléculas, mientras que el azufre induce un mejor desempeño en el polímero al actuar como un retardante de llama [191]. En conclusión, el efecto del MoS_2 como refuerzo polimérico bajo condiciones oxidativas, podría ser explicado por las propiedades de barreras generadas a partir de las NPs inorgánicas, tal como se refleja en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Valores correspondientes a las propiedades térmicas dilucidas por los nanocompuestos de LLDPE/ MoS_2 , en condiciones inertes y oxidativas. Se presenta la temperatura en la que ocurre un 10 % y 50 % de pérdida de masa, así como la masa final del material (m_{final})

Muestra	Atmósfera inerte			Atmósfera oxidante		
	T_{10} [°C]	T_{50} [°C]	m_{final} [%]	T_{10} [°C]	T_{50} [°C]	m_{final} [%]
LLDPE	439,1	463,6	0,51	388,0	420,2	1,25
LLDPE/ MoS_2 0,5 % p/p	426,8	459,8	2,22	414,4	426,5	1,45
LLDPE/ MoS_2 1,0 % p/p	431,0	458,7	1,21	421,6	432,0	1,92
LLDPE/ MoS_2 3,0 % p/p	437,3	465,6	3,85	380,2	430,7	4,67

3.2.3. Propiedades de barrera

Desde la misma directriz con énfasis en el envasado activo de alimentos, resulta interesante estudiar cómo se comportan los compósitos poliméricos ante la difusión de gases externos que eventualmente podrían interactuar con el producto alimentario, tales como el vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}_{(v)}$) y el oxígeno (O_2). Los resultados obtenidos en cuanto a la permeabilidad de la molécula de agua registraron una tendencia bastante clara: conforme la concentración de MoS_2 era incrementada en el *film* de LLDPE, también lo hacía el *flux* de vapor de agua (véase Figura 3.17a). Así, las muestras con mayores concentraciones de MoS_2 fueron las que mostraron diferencias significativas en el valor de la permeabilidad, tomando como referencia al polímero prístino; sin embargo, la carga de 0,5 % p/p no reflejó variaciones que indicaran un refuerzo o avería en las propiedades de barrera. Ahora bien, esta conducta tendría como fundamento el contacto no ideal entre el MoS_2 y la matriz de LLDPE, aspecto que potenciaría la formación de volúmenes libres en la interfase partícula/polímero. Estos espacios vacíos tienen la particularidad de actuar como “avenidas” que inducen un transporte más expedito del fluido [139], en este caso, vapor de agua; por ende, las muestras con cargas elevadas del dicalcogenuro de metal de transición serían las más propensas a exhibir dicho fenómeno debido a la existencia de aglomerados.

Por otro lado, podría estar presente un mecanismo adicional basado en la afinidad del relleno con el $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$, concretamente, en lo que respecta a la polaridad del MoS_2 . Si bien aún no se ha llegado a una conclusión clara acerca de la polaridad de la molécula de MoS_2 o de su hidrofobicidad, diversos trabajos han reportado que este compuesto posee una naturaleza

⁶Refiérase a los subproductos carbonizados generados durante el proceso de combustión

intrínseca hidrofílica que varía según la adsorción de moléculas contaminantes [100,118,186], donde estos son los responsables de la variación hacia el conocido carácter hidrofóbico de la especie. De esta forma, debido a la afinidad partícula/agua, el material pudo haber frenado el paso del fluido por sorción hasta un punto de saturación, mas el volumen libre fue suficiente para que este circulara sin problemas en las “avenidas” formadas. Por lo tanto, que el LLDPE/MoS₂ en concentraciones de 1,0 y 3,0 % p/p haya presentado un incremento en la permeabilidad que asciende al 1.340 % y 280 %, respectivamente, es una señal de la buena solubilidad del vapor de agua en la matriz.

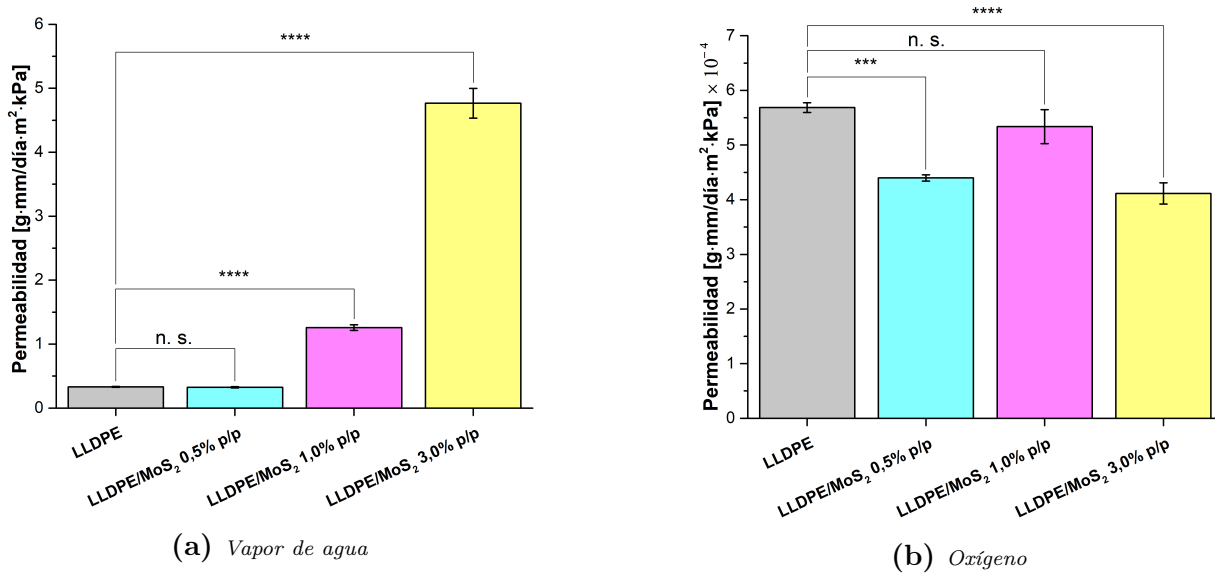


Figura 3.17: Resultados correspondientes a las propiedades de barrera evidenciadas por los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂. Se presentan los valores de: (a) permeabilidad al vapor de agua; y (b) permeabilidad al oxígeno, donde la magnitud de esta última está amplificada en un orden de 10⁻⁴. Asimismo, (n. s.) denota que no existe una diferencia significativa entre los promedios de las muestras con respecto al control de LLDPE, (***) indica una diferencia significativa con un valor $p < 0,001$, mientras que (****) un nivel de significancia $p < 0,0001$ referente al blanco

Además de lo mencionado en los párrafos previos, resulta interesante señalar que las propiedades de mojabilidad del MoS₂ son sensibles al método de exfoliación empleado. Para el caso de este trabajo, el procedimiento empleado tuvo como base la asistencia de CS en un medio acuoso (véase Sección 2.2); esto con objeto de debilitar las fuerzas de Van der Waals entre las nanoláminas del MoS₂. En efecto, los grupos hidroxilos y aminos del CS tienden a otorgar una carga positiva a las NPs sometidas a un tratamiento de ultrasonido [173], lo que podría haber inducido cambios en la polaridad del compuesto inorgánico y, en consecuencia, modificado sus atributos de hidrofobicidad.

Al incluir el punto de vista que guarda relación con la permeabilidad al oxígeno, es posible constatar que los resultados son diferentes a aquellos percibidos en el caso del vapor de agua. En primer lugar, según lo mostrado en la Figura 3.17b, no se observa una variación tan drástica en comparación con el control de LLDPE. Las diferencias significativas fueron reportadas en los compósitos con cargas del 0,5 % y 3,0 % p/p, presentando una disminución del 22,6 % y 27,6 % en la magnitud de la permeabilidad, respectivamente. El efecto barrera en los compósitos puede ser explicado por el fenómeno de tortuosidad, puesto que la inclusión de las

NPs aumentó la tortuosidad de la matriz polimérica, obstaculizando la difusión del oxígeno. Aun así, que la muestra con una carga intermedia de MoS₂ se haya visto casi inalterada en comparación con el LLDPE, abre la opción de que coexistan dos fenómenos: intensificación del grado de tortuosidad y formación de “avenidas” que faciliten la difusión. Por lo tanto, se podría hablar de una compensación entre el incremento de la tortuosidad, generado por el alza en la concentración de MoS₂; y la superposición de volúmenes libres, producto de una baja dispersión de las NPs inducida por la presencia de aglomerados y deficiencias en la compatibilidad con el polímero. En otro orden de ideas, el oxígeno es una molécula apolar, por lo que su solubilidad en el nanocompósito no sufriría cambios significativos si es considerada la interacción con el MoS₂. De esta forma, se refuerza la idea de que los mecanismos que rigen la difusión del O₂ en la matriz polimérica corresponden, principalmente, a la tortuosidad y superposición de volúmenes libres [192].

Un resumen de los resultados obtenidos desde las pruebas de permeabilidad puede ser observado en la Tabla 3.4. Como se refleja en la magnitud de los resultados, hay una dicotomía vigente entre la permeabilidad al vapor de agua y la permeabilidad al oxígeno, donde la primera podría estar regida, de forma predominante, por un mecanismo de afinidad entre el MoS₂ y el fluido; mientras que, en la segunda, la tortuosidad generada por la dispersión de las NPs tendría mayor preponderancia.

Tabla 3.4: Valores correspondientes a las propiedades de barrera reportadas por los nanocompósitos de LLDPE/MoS₂, usando como gases vapor de agua y oxígeno. Se presenta el promedio de las pruebas por triplicado para cada concentración, junto con su respectiva desviación estándar. Los valores de la permeabilidad al oxígeno están amplificadas en un orden de 10⁻⁴

Muestra	Permeabilidad al vapor de agua	Permeabilidad al oxígeno
	[g · mm/día · m ² ·kPa]	[g · mm/día · m ² ·kPa] × 10 ⁻⁴
LLDPE	0,331 ± 0,007	5,686 ± 0,089
LLDPE/MoS ₂ 0,5 % p/p	0,325 ± 0,012	4,399 ± 0,058
LLDPE/MoS ₂ 1,0 % p/p	1,259 ± 0,045	5,338 ± 0,311
LLDPE/MoS ₂ 3,0 % p/p	4,766 ± 0,233	4,115 ± 0,194

3.2.4. Ángulo de contacto

A modo de respaldar los resultados mencionados en la Sección 3.2.3, y sentar las bases de las propiedades de mojabilidad atinentes a los nanocompósitos de LLDPE/MoS₂, se realizaron pruebas para cuantificar el ángulo de contacto de los *films* preparados. Primeramente, es necesario constatar que el método empleado estuvo sujeto a diversos factores que pudieron haber influido en el grado de incertidumbre de los valores obtenidos, tales como la precisión durante la aplicación del líquido (H₂O) sobre el *film*, la presencia de contaminantes sobre la superficie del compósito, o la variabilidad en los parámetros asociados a la captura de las imágenes. Con todo, en la Figura 3.18a se exhibe el ángulo de contacto para cada concentración de inorgánico presente en la matriz polimérica de LLDPE, donde se observa claramente la tendencia de este parámetro a decrecer conforme aumenta la carga del dicalco-genuro, llegando a una reducción del 8,8 % para el caso del LLDPE/MoS₂ al 3,0 % p/p. Por una parte, el LLDPE registra un ángulo de contacto mayor a 90°, por lo que, dicho polímero

es considerado un material relativamente hidrofóbico [193]. Desde otra perspectiva, diversos trabajos han reportado que un menor número de capas por parte del MoS_2 se traduce en una disminución del ángulo de contacto [194, 195], junto con ello, este compuesto inorgánico ha demostrado poseer un carácter hidrofílico (ángulo de contacto cercano a 69°) cuando está libre de contaminantes [186]. Así pues, el efecto sinérgico de tales atributos contribuiría a la mengua de la variable en estudio, lo que es coherente con el aumento de la concentración del MoS_2 en la matriz de PE y con la exfoliación parcial de las partículas, ya que el ángulo desciende desde los $97,1^\circ$ hasta llegar a los $88,6^\circ$.

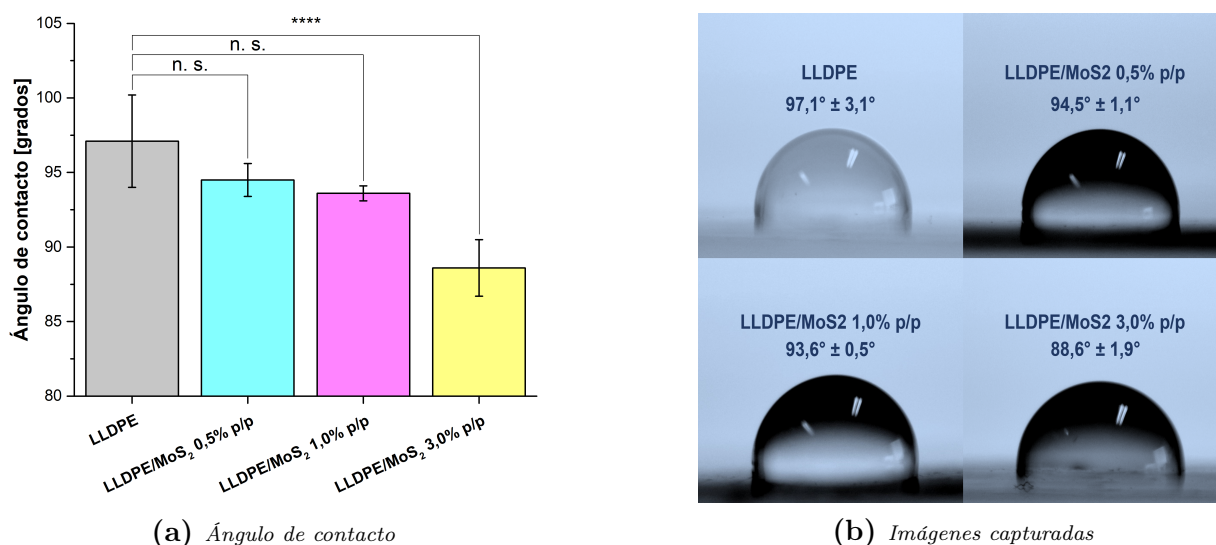


Figura 3.18: Resultados del ángulo de contacto registrado en los nanocompuestos de LLDPE/ MoS_2 . En (a) se presenta el promedio de las cinco mediciones independientes efectuadas, así como su desviación estándar; y en (b) es mostrada una imagen representativa de la gota de H_2O formada en la superficie del compuesto. Por otra parte, (n. s.) denota que no existe una diferencia significativa entre los promedios de las muestras con respecto al control de LLDPE, mientras que (****) indica una diferencia significativa con un valor $p < 0,0001$ referente al blanco

Aun así, la inclusión del relleno de MoS_2 no significó una variación considerable en el ángulo de contacto, pues, como fue abordado en el párrafo previo, la máxima diferencia fue de un 8,8 % en comparación con el blanco de LLDPE. Así también, al ser una propiedad que es estudiada de forma superficial, algunos atributos como el grado de dispersión en la matriz polimérica o el nivel de exfoliación alcanzado, no tuvieron una gran influencia en los resultados obtenidos. A pesar de ello, una leve modificación en la magnitud de este parámetro podría significar cambios importantes en la adhesión bacteriana y, además, sería un indicador de la rugosidad de los compósitos preparados, tal como será estudiado en las secciones ulteriores. Estos aspectos toman relevancia en lo que respecta a materia de envasado activo de alimentos, pues es ampliamente conocido que, al disminuir la hidrofobicidad de la superficie de materiales poliméricos, la adhesión bacteriana a estos también es aminorada [148].

En base a estos resultados, es posible deducir que el comportamiento observado en los compósitos guarda relación con aquellos valores reportados por Angulo-Pineda *et al.* [148] en lo que respecta a la inclusión de óxido de grafeno térmicamente reducido (TrGO) en macromoléculas, pues se registró una disminución del ángulo de contacto en comparación con el polímero prístino. Estos antecedentes poseen relevancia en el presente estudio debido a las

semejanzas morfológicas de algunos derivados del grafeno con las nanoláminas de MoS_2 [137]. En añadidura, ha sido hallado un efecto similar con el óxido de grafeno, donde la tendencia de aumentar el grado de hidrofilia se mantiene y podría ser explicada por la incorporación de grupos funcionales hidrofílicos al compuesto polimérico [144].

3.2.5. Rugosidad

Los resultados presentados en la Sección 3.2.4 se relacionan directamente con los atributos de rugosidad que deslumbran los compósitos de LLDPE/ MoS_2 . De acuerdo con Cassie-Baxter [196], en las superficies con cualidades hidrofóbicas, es decir, con un ángulo de contacto mayor a 90° , un decrecimiento en la rugosidad se traduce en una reducción del ángulo o aumento de la mojabilidad. Este comportamiento está basado en que solo ciertas partes de la superficie total se encuentran efectivamente en contacto con el líquido, lo que conlleva a una baja energía superficial. Además, como puede ser observado en la Figura 3.19, entre una superficie rugosa y una gota de agua tienden a formarse espacios confinados, cuya conformación principal es aire. Este gas, a su vez, posee en su composición química nitrógeno y oxígeno, que corresponden a moléculas de naturaleza no polar. En consecuencia, se crea un efecto de repulsión entre el solvente polar y las partículas de aire, lo que respalda la aseveración inicial: en superficies hidrofóbicas, conforme es incrementada la rugosidad, también lo es el ángulo de contacto.

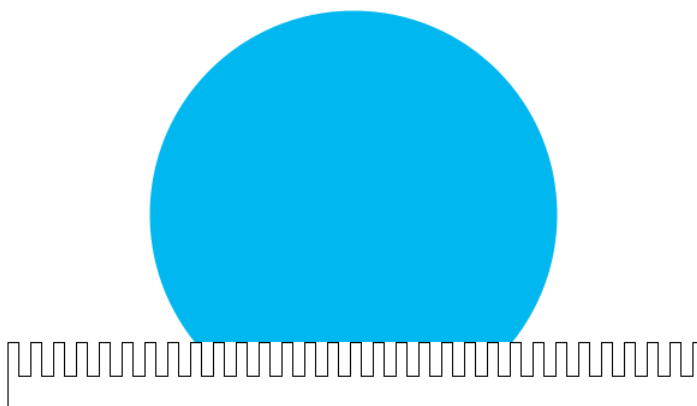


Figura 3.19: Representación gráfica de los espacios de aire generados entre una superficie rugosa y la gota de un líquido. Este comportamiento constituye una de las bases para describir atributos de superhidrofobicidad en materiales poliméricos [197]

Para el caso de los compósitos de LLDPE/ MoS_2 se registró una conducta influenciada por la inclusión del relleno inorgánico, donde la magnitud de la rugosidad bajó a un 41,4 %, 51,5 % y 47,8 % del valor original del polímero, para los casos en los que fue empleada una concentración del 0,5 %, 1,0 % y 3,0 % p/p de MoS_2 , respectivamente. La Figura 3.20 demuestra que existen diferencias significativas con respecto al blanco de LLDPE, por ende, se puede deducir que la variable en estudio es sensible a la adición del nanorelleno. No obstante, entre las diferentes concentraciones no fue observada una tendencia clara, sino valores promedio comprendidos entre 45 nm y 65 nm. En relación con el método de medición para la rugosidad de la superficie, se empleó la raíz media cuadrada (RMS), que corresponde a un parámetro utilizado para evaluar esta propiedad debido a que tiene la cualidad de otorgar peso a los

peaks o valles, además de considerar oscilaciones entre valores positivos y negativos.

Ahora bien, los resultados obtenidos podrían ser explicados a través de las propiedades lubricantes del MoS_2 . Este compuesto se caracteriza por tener una fuerza de corte débil entre sus capas, conllevando a que pueda deslizarse fácilmente bajo esfuerzos de tensión aplicados [198]. De esta forma, cuando es incorporado a la matriz de LLDPE, el compuesto resultante adquiere un menor coeficiente de fricción y, en adición, las partículas de MoS_2 pueden penetrar en a través de los surcos para formar películas de lubricación uniformes [198]. Aun así, estas observaciones están basadas en los atributos intrínsecos del MoS_2 , por lo que su veracidad debería ser confirmada mediante estudios enfocados en las propiedades de fricción y desgaste de los nanocompuestos.

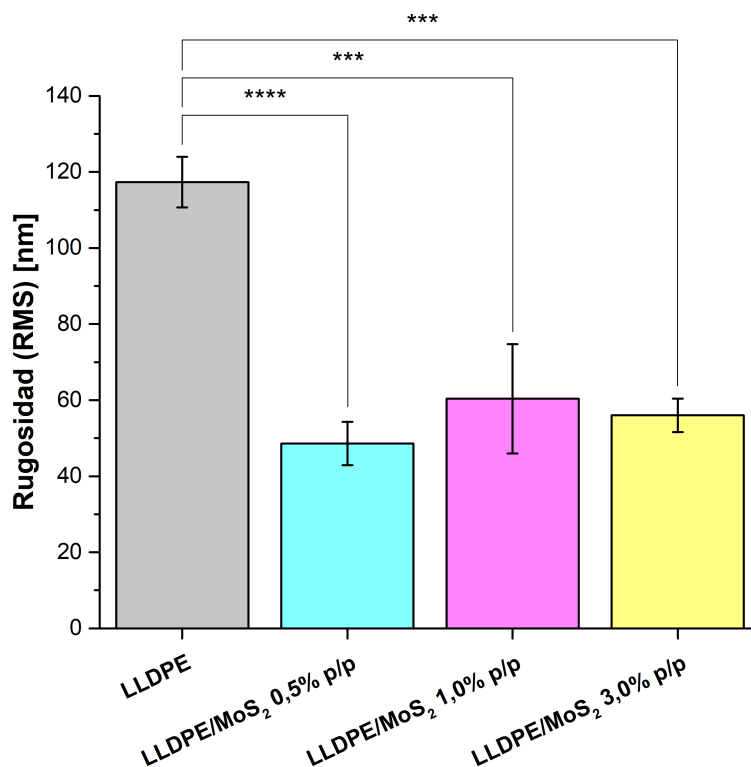


Figura 3.20: Rugosidad de los nancompósitos de LLDPE/ MoS_2 , medida según el valor cuadrático medio (RMS). Se presenta el promedio de tres pruebas independientes, junto con su respectiva desviación estándar. Con respecto a la simbología, (***) y (***) indican una diferencia significativa con un valor referente al blanco de $p < 0,001$ y $p < 0,0001$, respectivamente

Desde una mirada estadística, el estudio de la rugosidad de los compósitos también incluye parámetros de asimetría (*Skewness*) y forma (*Kurtosis*) de la distribución de frecuencias, cuya incorporación facilita la caracterización topográfica. Por una parte, el primer término está relacionado con la predominancia de valores superiores o inferiores a la media, los que suelen afectar el comportamiento Gaussiano: si el parámetro *Skewness* es mayor a cero, se habla de una asimetría positiva; si es menor a cero, la distribución posee una asimetría negativa. En cambio, *Kurtosis* está enfocado en el estudio de la concentración de valores, ya sea en la media (*peak*) o en las colas: si este parámetro es mayor a tres, entonces se tiene una mayor concentración de *outliers*; si es menor a tres, los valores abundan en la media.

En la Figura 3.21 se observan los resultados pertinentes a la distribución de los valores de rugosidad, donde es posible dilucidar una preponderancia de valles en las muestras de LLDPE y LLDPE/MoS₂ 3,0 % p/p; mientras que en aquellas con una carga de 0,5 % y 1,0 % p/p se deduce una mayor frecuencia de *peaks* (Figura 3.21b). Además, según lo exhibido por *Kurtosis*, la mayoría de los compósitos tiene un valor $R_k < 3$ (Figura 3.21c); por lo tanto, se espera un mayor número de *outliers*, reflejado en la presencia de *peaks* o valles agudos. Si bien la rugosidad experimentó un decrecimiento con la adición del nanorelleno de MoS₂, también es posible deducir un comportamiento relevante en lo que respecta a los accidentes topográficos de la superficie (véase Tabla 3.5). Con la incorporación de partículas del dicalcogenuro de transición en la matriz polimérica de polietileno, fue modificada la topografía a nivel superficial y, en consecuencia, fueron obtenidos *peaks* nítidos y estrechos como se muestra en la Figura 3.21a. Este aspecto puede ser corroborado a partir de los valores R_k , pues tienden a ser mayores en comparación con el polímero prístino. No obstante lo anterior, como puede ser observado en la Tabla 3.5, la desviación estándar de los parámetros estadísticos reportó valores que podrían haber influido en las diferencias significativas con respecto al blanco de LLDPE. Por lo tanto, la caracterización topográfica debería ser sometida a nuevos estudios para respaldar las aseveraciones planteadas con anterioridad.

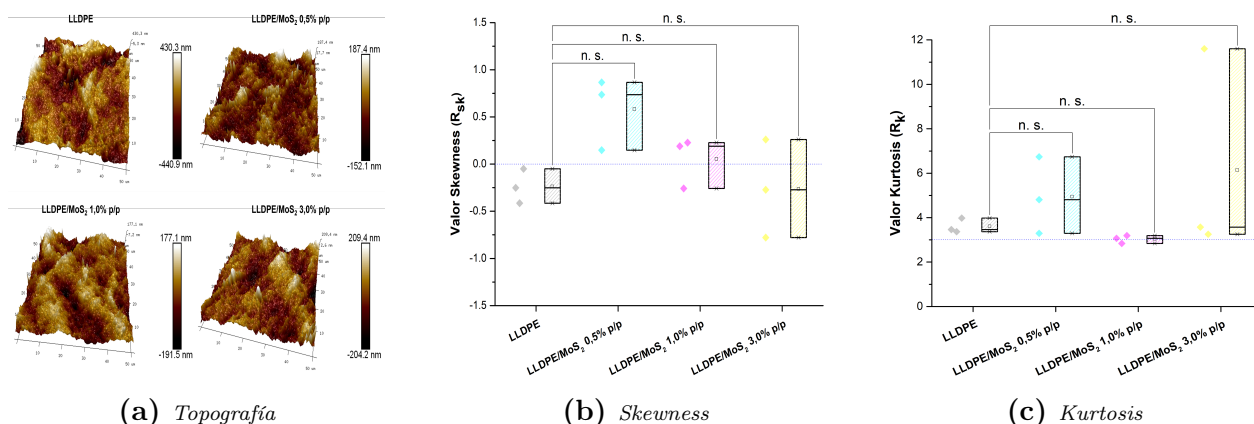


Figura 3.21: Parámetros estadísticos atinentes a la rugosidad de los nanocompósitos de LLDPE/MoS₂: (a) topografía superficial de los materiales; (b) valor *Skewness*; y (c) valor *Kurtosis*. En lo que respecta a los coeficientes, se muestran los resultados de tres mediciones independientes. Por otra parte, (n. s.) denota que no existe una diferencia significativa entre los promedios de las muestras con respecto al control de LLDPE

Tabla 3.5: Parámetros relacionados con la rugosidad registrada en la superficie de los compósitos poliméricos de LLDPE/MoS₂. Se presenta el valor de la rugosidad según el RMS, además de los indicadores estadísticos *Skewness* y *Kurtosis*

Muestra	Rugosidad (RMS) [nm]	<i>Skewness</i> (R_{sk})	<i>Kurtosis</i> (R_k)
LLDPE	117,33 ± 6,66	-0,24 ± 0,18	3,60 ± 0,33
LLDPE/MoS ₂ 0,5 % p/p	48,60 ± 5,67	0,58 ± 0,38	4,95 ± 1,73
LLDPE/MoS ₂ 1,0 % p/p	60,37 ± 14,36	0,05 ± 0,27	3,03 ± 0,18
LLDPE/MoS ₂ 3,0 % p/p	56,03 ± 4,39	-0,26 ± 0,52	6,14 ± 4,73

3.2.6. Actividad fotocatalítica

Al igual que lo introducido en la Sección 1.4.2, el MoS_2 posee propiedades fotocatalíticas notables cuando está presente en forma de monocapa, pues, a diferencia de la banda indirecta que exhibe el *bulk* del mismo compuesto, este adquiere una banda directa con una brecha que oscila entre 1,8 y 1,9 eV [86,87]. Ahora bien, la inclusión del MoS_2 como nanorelleno en una matriz polimérica, podría tener problemáticas asociadas con la activación del mecanismo fotocatalítico. Por una parte, la generación de especies reactivas de oxígeno en partículas semiconductoras depende de la disponibilidad de agua y oxígeno [149], así como de un estímulo energético; sin embargo, la difusión del agua en el LLDPE estaría obstaculizada por la falta de afinidad entre ambas partes, debido a discrepancias en términos de polaridad e hidrofilia. No obstante las dificultades señaladas previamente, Basiron *et al.* [149] reportó que la adición de agentes fotocatalíticos de TiO_2 en el LDPE redujo el grado de cristalinidad del polímero prístino y, en adición, mejoró la polaridad y las propiedades higroscópicas de la matriz polimérica. Estos nuevos atributos entregan indicios de la capacidad adquirida del compuesto para captar agua y desencadenar la liberación de ROS. No obstante, según lo mostrado en la Figura 3.22, los compósitos preparados en el presente estudio no exhibieron una actividad fotocatalítica significativa. Tal aspecto se respalda con la tasa de degradación del MB, pues cada una de las curvas presenta una tendencia similar, es decir, la inclusión del MoS_2 no influyó en la generación de agentes que pudiesen degradar significativamente el colorante si es comparado con el blanco de LLDPE. Por una parte, se dilucida que durante el período en oscuridad (3 días), las soluciones con muestras poliméricas fueron las que registraron un mayor cambio en lo que respecta a la concentración de MB, pues la superficies de estas dieron lugar a la adsorción del colorante hasta llegar a un estado de equilibrio.

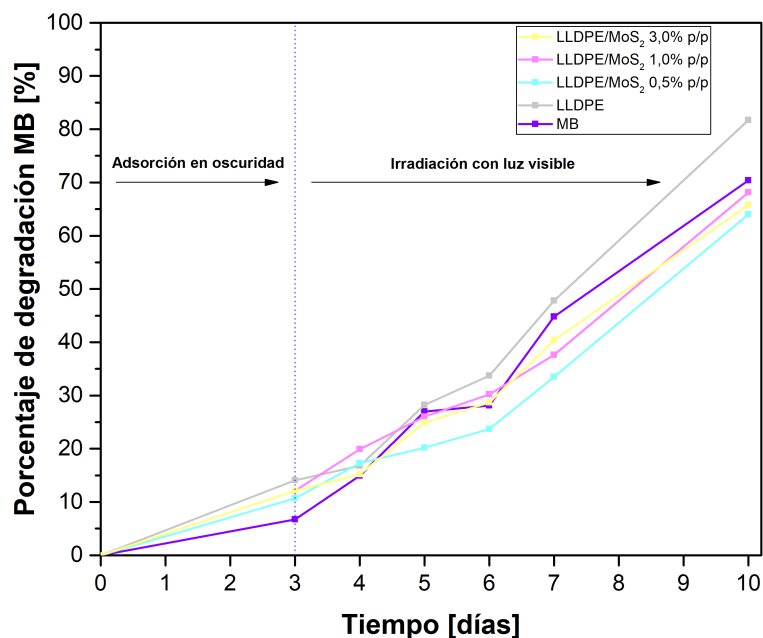


Figura 3.22: Actividad fotocatalítica de los nanocompuestos de $\text{LLDPE}/\text{MoS}_2$ en función del tiempo. Se muestra el porcentaje de degradación de azul de metileno en dos etapas: adsorción del colorante en oscuridad e irradiación con luz visible. El cálculo del porcentaje se realizó en función del comportamiento de la absorbancia del MB a 664 nm

Ahora bien, la degradación del compuesto orgánico sin presencia de *films* podría ser atri-

buida a una leve adsorción por parte del contenedor de las soluciones, o bien, a fenómenos relacionados con la evaporación del solvente (agua destilada) debido a la falta de un sistema de control de temperatura. En otro orden de ideas, el bajo desempeño fotocatalítico también se sustenta en el período requerido para llegar a valores cercanos al 70 % de degradación. En literatura se han reportado desde 12 a 120 h para llegar a un decrecimiento marginal de la concentración de MB [149, 199]; mas, en el caso de este procedimiento experimental, el tiempo total fue de 240 h, donde el valor máximo alcanzado para la degradación fue de un 81,7 %, correspondiente a la solución con *films* de LLDPE. Así, se deduce que el mecanismo de degradación del colorante no estuvo basado en las reacciones fotocatalíticas que podrían haber desencadenado los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂, sino en la capacidad que tiene la VL para degradar compuestos orgánicos. Ahora bien, el principal motivo que podría explicar por qué el LLDPE presenta un mayor porcentaje de degradación con respecto a los compósitos, radica en el “efecto sombra” que genera la incorporación de MoS₂ en la matriz polimérica, disminuyendo el impacto de la VL en ciertas zonas de la solución de MB.

Por otra parte, con objeto de verificar que la actividad fotocatalítica no es una propiedad predominante en los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂, se realizó un estudio para atestiguar las especies reactivas de oxígeno generadas a partir del estímulo de VL (véase Figura 3.23). Los resultados obtenidos sugieren que no existió una inhibición significativa del porcentaje de degradación del MB, confirmando que el fenómeno que rige la actividad fotocatalítica es la capacidad intrínseca de la VL para decolorar el compuesto orgánico [200].

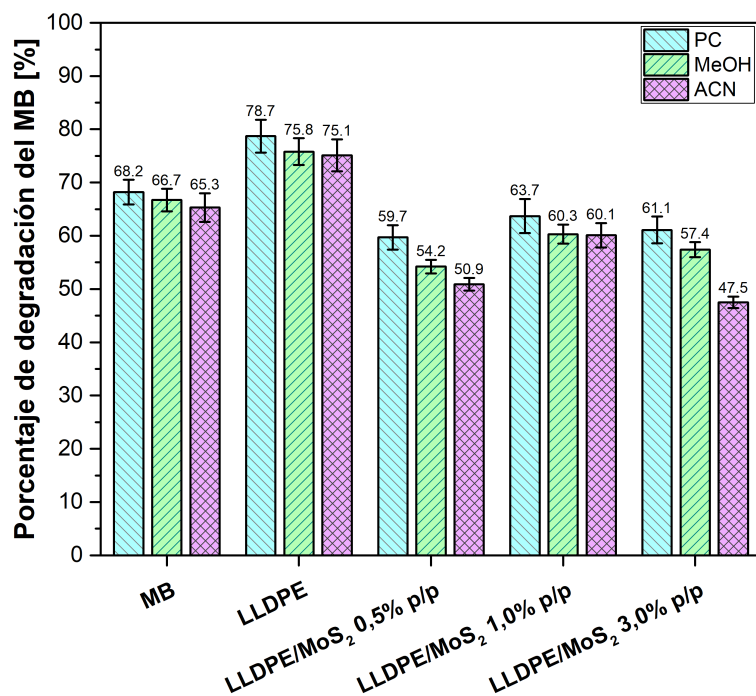


Figura 3.23: Efecto de la adición de inhibidores sobre la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂. La detección de ROS fue estudiada a partir de la adición de MeOH y ACN en la solución de MB, a fin de reconocer la presencia de h^+ y $^{\bullet}OH$, respectivamente. Además, se realizó un control sin el empleo de inhibidores (PC). Los resultados presentados corresponden al período posterior a la adsorción en oscuridad, es decir, 7 días de irradiación con luz visible

El bajo rendimiento fotocatalítico evidenciado por los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂

podría tener como cimentación dos causas: (1) la incompatibilidad de la matriz polimérica con la difusión de agua, donde el fluido aludido es primordial para desencadenar las fotoreacciones que generarán las ROS; (2) la exfoliación parcial de las NPs de MoS₂ obstaculiza la transición desde una banda indirecta a una directa, por lo tanto, la formación de pares electrones/huecos no sería del todo eficiente, afectando la interacción de los e⁻ con el O₂ presente en el sistema. En relación con el segundo punto, la brecha de banda indirecta se caracteriza porque la energía mínima de la CB y la máxima de la VB difieren en lo que respecta al momentum del cristal. Debido a esto, la emisión de un fotón se ve imposibilitada porque, primeramente, el electrón debe pasar por un estado intermedio y transferir momentum a la red cristalina, lo que podría involucrar la asistencia de fonones [87]. Por otra parte, no se descarta la influencia del CS como agente antioxidante, pues la presencia de sus grupos funcionales hidroxilos y aminos podrían haber obstaculizado la formación de ROS por parte del MoS₂ [201]. Finalmente, es probable que el método empleado para evaluar la actividad fotocatalítica en polímeros termoplásticos y, por consiguiente, identificar las ROS que son generadas mediante estímulos de VL, no fuese adecuado. Esto es debido a la falta de control sobre las condiciones de operación que influyen en las reacciones fotocatalíticas.

3.2.7. Actividad antimicrobiana

En concordancia con las aplicaciones del envasado activo de alimentos, uno de sus atributos fundamentales radica en proteger al producto alimentario del deterioro causado por la acción de microorganismos bacterianos. En base a ello, surge la interrogante atinente al desempeño antibacteriano de los compósitos de LLDPE/MoS₂ frente a bacterias que prevalecen en alimentos, o bien, en ambientes en los que se desarrollan productos del índole alimentaria: *Salmonella bongori* y *Listeria monocytogenes*. Así, el análisis microbiológico de las muestras, con diferentes concentraciones de MoS₂, se realizó mediante la aplicación de los inóculos bacterianos sobre *films* delgados, donde el proceso de incubación fue llevado a cabo a 37 °C durante 24 h. A lo largo de dicho período, fue efectuado el conteo de unidades formadoras de colonias totales (UFC) en diferentes tiempos desde la iniciación del ensayo: 6, 8 y 24 h. Por otra parte, el análisis se basó en la norma ISO 22196:2011, correspondiente a la medición de actividad antibacteriana en plásticos y otras superficies no porosas.

La Figura 3.24 exhibe el desempeño de los nanocompósitos en materia de reducción de carga bacteriana con respecto al inóculo inicial (%I). Para esto, el recuento preliminar de los microorganismos inoculados fue de $2,0 \times 10^6$ UFC/mL para el caso de *Salmonella bongori*, mientras que para *Listeria monocytogenes* tuvo un valor de $1,1 \times 10^7$ UFC/mL. Tal como se observa en la gráfica de columnas, en ninguno de los casos presentados se evidencia una inhibición significativa del crecimiento bacteriano en relación con el inóculo inicial de ambas cepas. Incluso, el LLDPE mostró atributos favorables para la proliferación de microorganismos de *Salmonella bongori*, pues, posterior a 24 h de incubación, registró un aumento del 2.450 % con respecto al recuento inicial del inóculo (véase Figura 3.24a). Por otra parte, de acuerdo con la Figura 3.24b, no fue detectada una reducción de la carga bacteriana para el caso de la especie grampositiva. Este aspecto podría ser explicado por la capa espesa de peptidoglucano que posee *Listeria monocytogenes*, confiriéndole mayor resistencia y protección en comparación con las bacterias gramnegativas [202].

Ahora bien, en las Secciones 3.2.5 y 3.2.4 fue reportado que el LLDPE reflejó los mayores

valores en cuanto a la rugosidad y ángulo de contacto. Junto a ello, la composición de las paredes celulares bacterianas está dotada de moléculas con características hidrofóbicas [202–204], en consecuencia, esta tendría un comportamiento más afín con dicho material (el detalle de los componentes que están presentes en la membrana bacteriana puede ser revisado en el Anexo B.1). Así también, dado que el polímero no presenta mecanismos antimicrobianos intrínsecos, se darían las condiciones propicias para la proliferación de *Salmonella bongori*. Continuando desde una misma perspectiva, la disparidad en relación con los resultados de *Listeria monocytogenes* podría tener como base el menor contenido de lípidos en la pared celular de las bacterias grampositivas [202], conllevando a un declive del carácter hidrofóbico de tal microorganismo si es comparado con la especie gramnegativa.

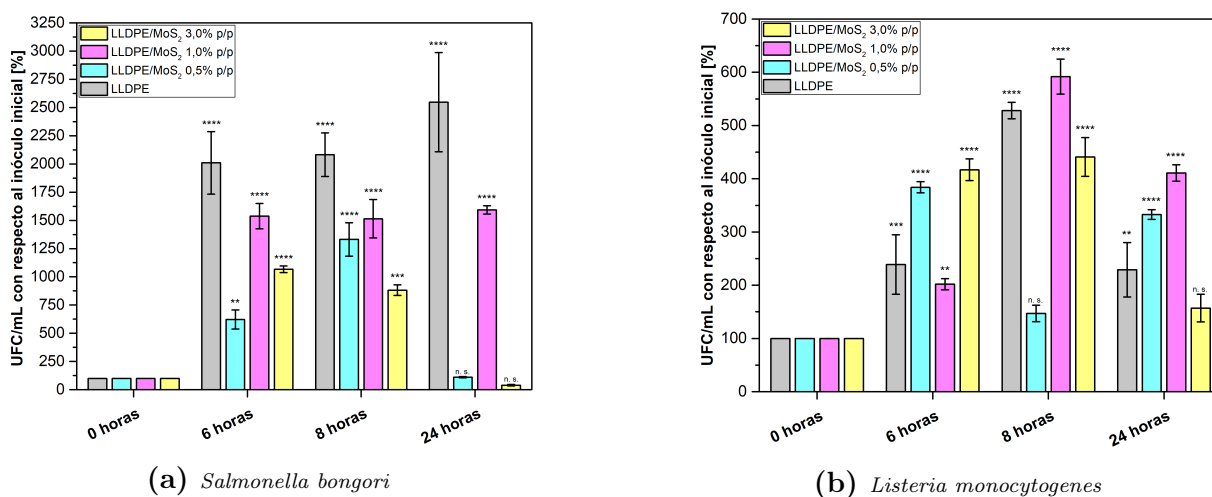


Figura 3.24: Porcentaje remanente de UFC/mL con respecto al inóculo inicial, según las diferentes concentraciones de MoS₂ en la matriz de LLDPE. Se muestran los resultados para: (a) *Salmonella bongori* y (b) *Listeria monocytogenes*, luego de 6, 8 y 24 h desde el comienzo del ensayo. Los valores mayores al 100 % indican un aumento del número de colonias bacterianas; mientras que los menores, una reducción de ellas. Por otra parte, (n. s.) denota que no existe una diferencia significativa entre los promedios de las muestras con respecto al control de LLDPE, mientras que (**), (***) y (****) indican una diferencia significativa con un valor referente al blanco de $p < 0,01$, $p < 0,001$ y $p < 0,0001$, respectivamente

En la Figura 3.25, específicamente para el caso de la especie gramnegativa, la tendencia indica que todas las muestras presentaron un decrecimiento de las colonias bacterianas en relación con la muestra blanco. Este aspecto se respalda desde un punto de vista estadístico, pues hubo diferencias significativas en cada una de las concentraciones. Empero de ello, destaca el desempeño de los nanocompuestos con un contenido de 0,5% y 3,0% p/p de MoS₂ ante el inóculo de *Salmonella bongori*, ya que exhibieron una reducción de la carga bacteriana en un 98,4% y 95,7%, respectivamente; esto, considerando un tiempo de exposición de 24 h. De forma coincidente, en el caso de *Listeria monocytogenes* la disminución de la actividad microbiológica se observó únicamente en las muestras de LLDPE/MoS₂ 0,5% p/p y LLDPE/MoS₂ 3,0% p/p (véase Figura 3.25b). No obstante, no existe una tendencia clara en los resultados atinentes a la cepa grampositiva, quedando en evidencia a través de las oscilaciones anómalas que fueron registradas conforme aumentaba el período de incubación. Otro aspecto que resulta relevante es la menor capacidad biocida de algunas muestras en contraposición con el blanco de LLDPE. Tal conducta podría ser explicada por la alta resistencia

que brinda la capa de peptidoglucano a dicha especie [202]; o bien, por la dependencia del microorganismo hacia las propiedades de superficie de los nanocompósitos, donde el efecto sería más preponderante que las cualidades intrínsecas aportadas por las NPs. Por otra parte, no se descartan errores metodológicos en los ensayos antimicrobianos, específicamente, en la bacteria grampositiva.

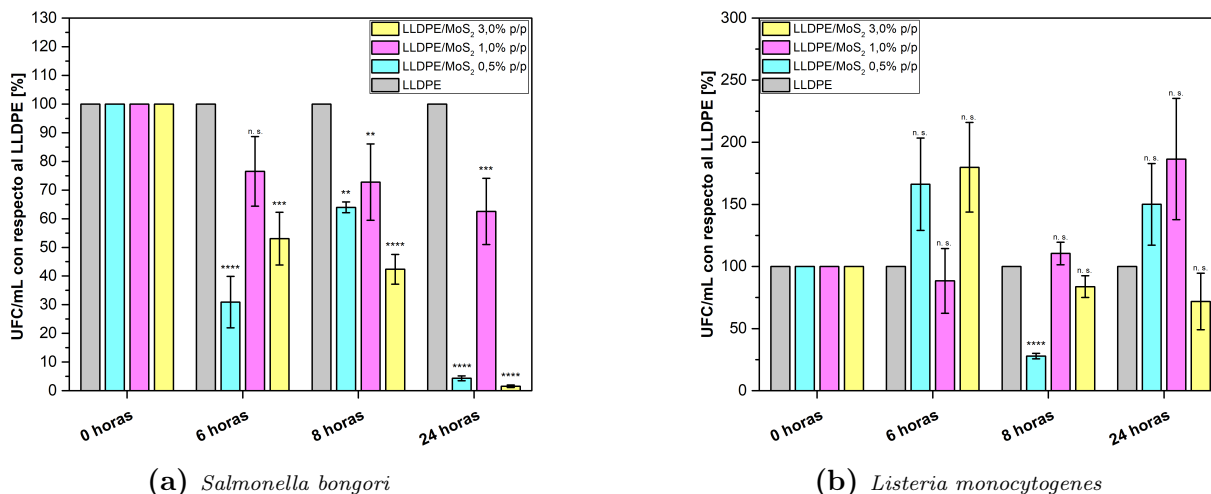


Figura 3.25: Porcentaje remanente de UFC/mL con respecto al control de LLDPE, según las diferentes concentraciones de MoS₂ en la matriz del polímero. Se muestran los resultados para: (a) *Salmonella bongori* y (b) *Listeria monocytogenes*, luego de 6, 8 y 24 h desde el comienzo del ensayo. Los valores mayores al 100 % indican un aumento del número de colonias bacterianas; mientras que los menores, una reducción de ellas. Por otra parte, (n. s.) denota que no existe una diferencia significativa entre los promedios de las muestras con respecto al control de LLDPE, mientras que (**), (***) y (****) indican una diferencia significativa con un valor referente al blanco de $p < 0,01$, $p < 0,001$ y $p < 0,0001$, respectivamente

En literatura han sido reportadas las propiedades antibacterianas del MoS₂ como una partícula aislada, destacando mecanismos de acción biocida que abordan desde estímulos fotocatalíticos y fototérmicos hasta interacciones mecánicas con la membrana celular (véase Sección 1.4.3). Sin embargo, existe información escasa acerca de los atributos antimicrobianos que adquiere una matriz polimérica luego de la adición de dicho compuesto inorgánico [163]. En base a tales antecedentes, la inclusión del MoS₂ en el LLDPE podría modificar las cualidades topográficas prístinas, generando cambios en la rugosidad de la superficie. Esto es coherente con lo presentado en la Sección 3.2.5, donde fue evidenciada una reducción significativa de la rugosidad y, en consecuencia, un declive en la capacidad de adhesión de las bacterias en los *films* poliméricos [144, 148]. Pese a ello, las muestras con concentraciones de MoS₂ que ascienden a 0,5% y 3,0% p/p, presentaron una mayor preponderancia de *peaks* en comparación con el LLDPE prístino y el compósito con carga intermedia de inorgánico. En consecuencia, dichos defectos topográficos pudieron haber afectado la integridad de la membrana bacteriana al actuar como “montículos afilados” [98].

Además del daño mecánico que podrían ejercer los nanocompósitos poliméricos sobre los microorganismos en estudio, la polaridad de los *films* a nivel superficial es otro de los factores que contribuye a la muerte celular de bacterias. Como ya fue introducido previamente, la membrana bacteriana tiende a adherirse a superficies que poseen una hidrofobicidad moderada, es decir, con un ángulo de contacto cercano a 90° (suponiendo que el fluido en cuestión es

agua) [203–205]. Estos antecedentes también respaldan las propiedades higroscópicas como un mecanismo antibacteriano plausible, puesto que la inclusión de MoS₂ en la matriz polimérica de LLDPE generó un incremento en la hidrofilia de los materiales, conllevando a una posible mengua de la capacidad de adherencia por parte de las bacterias en el área externa de los compósitos. No obstante lo ya señalado, tal efecto biocida tendría menor relevancia en el caso de bacterias grampositivas, ya que en su composición no existe predominancia de lípidos como en las cepas gramnegativas [202]. En consecuencia, la especie *Listeria monocytogenes* podría tener un mayor nivel de adhesión hacia los nanocompósitos en comparación con *Salmonella bongori*.

En otro orden de ideas, en la Sección 3.2.6 fue estudiada la actividad fotocatalítica de los nanocompósitos de LLDPE/MoS₂, sin embargo, los resultados obtenidos no fueron alentadores en materia de generación de ROS a partir de un estímulo de VL. Tal aspecto es relevante en lo que respecta al estudio de los mecanismos antimicrobianos, pues anteriormente fue reportado que la difusión de moléculas de agua es un fenómeno plausible en matrices poliméricas de PE, generando dos fotoreacciones [149]. La primera de ellas se caracteriza por la absorción del solvente polar en regiones amorfas, donde este actúa como un donante de e⁻ a fin de reaccionar con los h⁺ disponibles y, en consecuencia, originar radicales [•]OH altamente reactivos. Por el otro lado, el oxígeno presente en el agua absorbida se comporta como un aceptor de e⁻, culminando con la formación del [•]O₂⁻ [62, 149]. A pesar de ello, la formación de pares electrón/hueco depende directamente de la brecha de banda inherente al material semiconductor, puesto que, dependiendo de si esta es directa o indirecta, el proceso de excitación será efectuado a una tasa mayor o menor, respectivamente. Como ya ha sido introducido en las secciones anteriores, el *bulk* de MoS₂ posee una banda indirecta, es decir, requiere la intersección de tres entidades para proceder: un electrón, un fotón y un fonón; donde la presencia de este último se debe al principio de conservación del momentum [88]. A partir de estas premisas, es posible concluir que la exfoliación parcial de las partículas de MoS₂ contribuyó a la inhibición de la actividad fotocatalítica, debido a que no fue alcanzada una brecha de banda directa que fuese capaz de desencadenar la generación de ROS. En consecuencia, se descarta esta vía como un potencial mecanismo para la muerte celular de las bacterias.

Con todo lo anterior, los resultados obtenidos tendrían como fundamento dos mecanismos principales impulsados por la adición de MoS₂: (1) cambios en la rugosidad de la superficie de los *films*, ocasionando un decrecimiento en la capacidad de adhesión que poseen los microorganismos, así como daños a la membrana por la presencia de defectos topográficos; (2) modificaciones en las propiedades higroscópicas de los nanocompósitos, las que influyen directamente en la afinidad de la pared celular bacteriana con el material polimérico. Ahora bien, el quitosano es un biopolímero que posee propiedades antibacterianas intrínsecas [96, 107, 201] y, en adición a la unión no covalente con el MoS₂, podría ser capaz de difundir sus cadenas al medio, potenciando la actividad biocida del compósito a través de la ruptura de la membrana bacteriana por interacciones electrostáticas.

Capítulo 4

Conclusiones

La adición de NPs MoS₂ a la matriz de LLDPE puede ser una estrategia efectiva para desarrollar materiales con un gran potencial en lo que respecta al envasado activo de alimentos, puesto que los resultados del presente trabajo evidenciaron una mejoría en ciertas propiedades asociadas a la protección de productos alimentarios, tales como estabilidad térmica, permeabilidad a diferentes gases y desempeño antimicrobiano. Así también, otros atributos como el comportamiento mecánico, no registraron variaciones significativas en comparación con el polímero prístino, dilucidando que el efecto de la inclusión de MoS₂ podría potenciar cualidades específicas, sin alterar el rendimiento de otras.

En primera instancia, de acuerdo con los análisis efectuados para caracterizar las NPs de MoS₂, estas no alcanzaron un grado de exfoliación total. Tal observación se respalda a través de los resultados extraídos desde RAMAN y XRD, donde no fueron dilucidadas variaciones en los respectivos espectros si son comparados con aquellos pertinentes al *bulk* de MoS₂. Si bien el CS actúa como un asistente en el proceso de exfoliación, cuando se realiza la etapa de secado, las nanoláminas que inicialmente fueron separadas por el debilitamiento de las fuerzas de Van der Waals, se reagrupan nuevamente, impidiendo la entrada de solventes entre las capas del MoS₂. No obstante de lo anterior, la incorporación del biopolímero aportó carga positiva a las NPs mediante la interacción con grupos hidroxilos y aminos. Por lo tanto, tal aspecto pudo haber influido en los atributos higroscópicos, térmicos y antimicrobianos de los compósitos resultantes.

En materia de dispersión de las partículas en la matriz polimérica, no fueron observadas estructuras de aglomerados significativas, por el contrario, se alcanzó un nivel de distribución homogéneo por parte del MoS₂ en el LLDPE. Esto fue confirmado a través de un análisis cualitativo mediante microscopía óptica, donde a medida que aumentaba la carga del inorgánico, también crecía la probabilidad de encontrar *clusters* micrométricos; sin embargo, estos eran encontrados en zonas aisladas y no representaban la totalidad de la muestra. En base a ello, fue posible deducir que el proceso de mezclado en fundido contribuyó al cizallamiento, potenciando la exfoliación mecánica de las nanoláminas de MoS₂. No obstante de lo anterior, los análisis de caracterización atinentes a los nanocompósitos reflejaron que no existía una alta compatibilidad en la interfase partícula-polímero.

Las propiedades mecánicas exhibidas por los nanocompuestos de LLDPE/MoS₂ no fueron concordantes del todo con respecto a lo reportado en literatura para partículas arcillosas en matrices poliméricas. A pesar de que la inclusión de rellenos nanométricos significa un incremento en la rigidez de los nanocompuestos, en el caso del presente estudio no fue observado un cambio significativo en dicha variable. Así, se concluyó que hubo una falta de compatibilidad entre el LLDPE y el MoS₂, disminuyendo la capacidad de transferir esfuerzos mecánicos desde el polímero al compuesto inorgánico. El compuesto con una concentración de 1,0 % p/p reflejó una disminución del 22 % en el alargamiento a la rotura en comparación con el control. Esta conducta puede ser atribuida a la baja relación de aspecto presentada por las partículas de MoS₂.

La estabilidad térmica de los nanocompuestos mostró un declive en comparación con el polímero puro en condiciones inertes, siendo la presencia de CS en las nanoláminas de MoS₂ y la conductividad térmica de este último las principales causas que conllevaron a la reducción de la T₁₀. No obstante lo anterior, bajo una atmósfera oxidante se registró una disminución de la tasa de degradación de los nanocompuestos, reflejándose, de forma general, en un incremento de las T₁₀ y T₅₀ producto del “efecto laberinto” generado por la tortuosidad de los compósitos.

En cuanto a las propiedades de barrera, fueron observadas diferencias significativas en relación con la permeabilidad al vapor de agua. Las muestras con un 1,0 % y 3,0 % p/p de MoS₂ presentaron incrementos en factores cercanos a 13 y 3, respectivamente. Tal comportamiento podría ser explicado por las propiedades higroscópicas adherentes a los nanocompuestos, o bien, por la formación de “avenidas” que conllevaron a un transporte más libre del fluido en la matriz polimérica. De esta forma, se abre la posibilidad a aplicaciones de envasado en las que el producto requiera la presencia de vapor de agua. Desde otra perspectiva, la permeabilidad al oxígeno se vio reducida en las muestras con cargas del 0,5 % y 3,0 % p/p de MoS₂, presentando una disminución del 22,6 % y 27,6 %, respectivamente. Esto se debe, principalmente, al incremento de la tortuosidad por la inclusión de las NPs.

La adición de MoS₂ en la matriz de LLDPE se tradujo en una disminución general de la rugosidad, pues este parámetro se redujo a un 41,4 %, 51,5 % y 47,8 % del valor original, para los casos en los que fue empleada una concentración del 0,5 %, 1,0 % y 3,0 % p/p de MoS₂, respectivamente. Así también, la inclusión del compuesto sulfurado significó un decrecimiento del ángulo de contacto en los compósitos, teniendo como causa principal el declive de la rugosidad en los *films* poliméricos y los componentes polares del MoS₂.

Finalmente, la adición de partículas de MoS₂ a la matriz de LLDPE significó un alza en el desempeño antimicrobiano con respecto al polímero puro. Esto fue demostrado luego de 24 h de incubación y empleando una concentración de 3,0 % p/p de MoS₂, pues la carga bacteriana de *Salmonella bongori* se redujo en un 47,0 % y 98,4 % en comparación con el inóculo inicial y el control de LLDPE, respectivamente. Sin embargo, no fueron observados resultados claros para la bacteria grampositiva *Listeria monocytogenes*. Dicha contemplación sugiere que el aditivo utilizado podría tener una actividad antimicrobiana bajo condiciones específicas. Ahora bien, los mecanismos plausibles que podrían haber desencadenado la acción biocida corresponden a cambios en la rugosidad de los *films*, modificaciones en las propiedades higroscópicas de estos, e interacciones electrostáticas entre la pared celular bacteriana y la

superficie de los compósitos.

Con todo esto, queda abierta la posibilidad de utilizar nanorelentos de MoS_2 para el potencial desarrollo de compósitos con aplicaciones en el área de envasado activo y control de permeación, ya que la adición del compuesto inorgánico en la matriz de LLDPE mejoró ciertas propiedades primordiales que podrían reducir los factores de riesgo que comprometen la seguridad alimentaria.

Bibliografía

- [1] FAO. *Una introducción a los conceptos básicos de la seguridad alimentaria*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2011.
- [2] M. Gibson. Food security—a commentary: What is it and why is it so complicated? *Foods*, 1(1):18–27, 2012.
- [3] J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, R. Van Otterdijk, y A. Meybeck. *Global food losses and food waste – Extent, causes and prevention*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Roma, 2011.
- [4] M. Mourad. Recycling, recovering and preventing “food waste”: competing solutions for food systems sustainability in the united states and france. *Journal of Cleaner Production*, 126:461–477, 2016.
- [5] Å. Stenmarck, C. Jensen, T. Quested, y G. Moates. *Estimates of European food waste levels*. FUSIONS EU, Stockholm, 3 2016.
- [6] FAO. *Pérdidas y desperdicios de alimentos en América Latina y el Caribe*. Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe, Santiago, 7 2014.
- [7] P. Eguillor. *Pérdida y desperdicio de alimentos en el sector agrícola: avances y desafíos*. Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (ODEPA), Santiago, 2 2019.
- [8] FAO. *The state of food and agriculture: leveraging food systems for inclusive rural transformation*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, 2 2017.
- [9] A. Marušić. Food safety and security: what were favourite topics for research in the last decade? *Journal of global health*, 1:72–78, 2011.
- [10] P. Eguillor y D. Acuña. *Pérdida y Desperdicio de Alimentos (PDA) en Chile: Avances y Desafíos*. Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (ODEPA), Santiago, 12 2019.
- [11] J. Domínguez et al. *Panorama de la Agricultura Chilena*. Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (ODEPA), Santiago, 7 2019.
- [12] CONICYT-Unión Europea. *El sector frutícola en Chile: Capacidades de investigación y áreas de desarrollo científico-tecnológico*. Santiago, 11 2007.

- [13] A. Kalia y R. P. Gupta. *Fruit Microbiology*, capítulo 1, páginas 1–28. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [14] Farhana R. Pinu. Early detection of food pathogens and food spoilage microorganisms: Application of metabolomics. *Trends in Food Science & Technology*, 54:213–215, 2016.
- [15] R. Raybaudi-Massilia, J. Mosqueda-Melgar, R. Soliva-Fortuny, y O. Martín-Belloso. Control of pathogenic and spoilage microorganisms in fresh-cut fruits and fruit juices by traditional and alternative natural antimicrobials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8(3):157–180, 2009.
- [16] S. Pao y P. D. Petracek. Shelf life extension of peeled oranges by citric acid treatment. *Food Microbiology*, 14(5):485–491, 1997.
- [17] C. M. Erickson. *Microbiological Issues Associated with Fruits, Vegetables, Nuts, and Grains*, capítulo 7, páginas 179–206. John Wiley & Sons, Ltd, 2019.
- [18] S-S. Chang y D-H. Kang. Alicyclobacillus spp. in the fruit juice industry: History, characteristics, and current isolation/detection procedures. *Critical Reviews in Microbiology*, 30(2):55–74, 2004.
- [19] M. Walker y C. A. Phillips. The effect of preservatives on alicyclobacillus acidoterrestris and propionibacterium cyclohexanicum in fruit juice. *Food Control*, 19(10):974–981, 2008.
- [20] O. Martín-Belloso, I. Odriozola-Serrano, M.A. Rojas-Graü, y R. Soliva-Fortuny. 12 -oxidative stability of antioxidants in fruits and vegetables. En Eric A. Decker, Ryan J. Elias, y D. J. McClements, editores, *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications*, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, páginas 391–423. Woodhead Publishing, 2010.
- [21] Y. Jiang, X. Duan, H. Qu, y S. Zheng. Browning: Enzymatic browning. En B. Caballero, P. M. Finglas, y F. Toldrá, editores, *Encyclopedia of Food and Health*, páginas 508–514. Academic Press, Oxford, 2016.
- [22] A. M. Rocha y A. M. Morais. Effects of controlled atmosphere on quality of minimally processed apple (cv. jonagored). *Journal of Food Processing and Preservation*, 24(6):435–451, 2000.
- [23] R. Lufu, A. Ambaw, y U. Linus Opara. Water loss of fresh fruit: Influencing pre-harvest, harvest and postharvest factors. *Scientia Horticulturae*, 272:109519, 2020.
- [24] J. F. Ayala-Zavala, L. Del-Toro-Sánchez, E. Alvarez-Parrilla, y G. A. González-Aguilar. High relative humidity in-package of fresh-cut fruits and vegetables: Advantage or disadvantage considering microbiological problems and antimicrobial delivering systems? *Journal of Food Science*, 73(4):R41–R47, 2008.
- [25] M. Cantwell. Summary table of optimal handling conditions for fresh produce. *Post-harvest technology of horticultural crops*, 3:511–518, 2002.

- [26] M. Cecilia N. Nunes, J. P. Emond, M. Rauth, S. Dea, y K. V. Chau. Environmental conditions encountered during typical consumer retail display affect fruit and vegetable quality and waste. *Postharvest Biology and Technology*, 51(2):232–241, 2009.
- [27] D. Holcroft. *Water Relations in Harvested Fresh Produce*. The Postharvest Education Foundation (PEF), Santiago, 5 2015.
- [28] Y. Liu, M. Tang, M. Liu, D. Su, J. Chen, Y. Gao, M. Bouzayen, y Z. Li. The molecular regulation of ethylene in fruit ripening. *Small Methods*, 4(8):1900485, 2020.
- [29] G. O. Sozzi et al. *Fisiología de la maduración de los frutos de especies leñosas*, capítulo 20, páginas 667–687. Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires, 2007.
- [30] C. B. Watkins. Ethylene synthesis, mode of action, consequences and control. *Fruit quality and its biological basis*, páginas 180–224, 2002.
- [31] P. Lü, S. Yu, N. Zhu, et al. Genome encode analyses reveal the basis of convergent evolution of fleshy fruit ripening. *Nature Plants*, 4:784–791, 2018.
- [32] V. Paul, R. Pandey, y G. C. Srivastava. The fading distinctions between classical patterns of ripening in climacteric and non-climacteric fruit and the ubiquity of ethylene—an overview. *Journal of food science and technology*, 49(1):1–21, 2012.
- [33] G. M. Giammanco, S. Pignato, C. Mammina, F. Grimont, P. AD. Grimont, A. Nastasi, y G. Giammanco. Persistent endemicity of *Salmonella bongori* 48: z₃₅- in southern Italy: molecular characterization of human, animal, and environmental isolates. *Journal of clinical microbiology*, 40(9):3502–3505, 2002.
- [34] S-K. Eng, P. Pusparajah, N-S. Ab Mutalib, H-L. Ser, K-G. Chan, y L-H. Lee. *Salmonella*: A review on pathogenesis, epidemiology and antibiotic resistance. *Frontiers in Life Science*, 8(3):284–293, 2015.
- [35] C. Löfström, T. Hansen, S. Maurischat, y B. Malorny. *Salmonella*: Salmonellosis. *Encyclopedia of Food and Health*, 2015.
- [36] N. Kurantowicz et al. Interaction of graphene family materials with *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enterica*. *Nanoscale Research Letters*, 10(23), 2015.
- [37] C. M. Marik, J. Zuchel, D. W. Schaffner, y L. K. Strawn. Growth and Survival of *Listeria monocytogenes* on Intact Fruit and Vegetable Surfaces During Postharvest Handling: A Systematic Literature Review. *Journal of Food Protection*, 83(1):108–128, 12 2019.
- [38] G. L. Robertson. *Food Packaging and Shelf Life*, capítulo 1, páginas 1–16. CRC Press - Taylor and Francis Group, 1ra edición, 2009.
- [39] K. Marsh y B. Bugusu. Food packaging—roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, 72(3):R39–R55, 2007.

- [40] A. Emblem. 13 - plastics properties for packaging materials. En A. Emblem y H. Emblem, editores, *Packaging Technology*, páginas 287–309. Woodhead Publishing, 2012.
- [41] PlasticsEurope. Plastics - the facts 2020: An analysis of european plastics production, demand and waste data. En línea, 12 2020. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>. [Consulta: marzo 2021].
- [42] M. J. Kirwan, S. Plant, y J. W. Strawbridge. *Plastics in Food Packaging*, capítulo 7, páginas 157–212. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [43] T. Geijer. Plastic packaging in the food sector: Six ways to tackle the plastic puzzle. En línea, 12 2019. [https://think.ing.com/uploads/reports/ING_-_The_plastic_puzzle_-_December_2019_\(003\).pdf](https://think.ing.com/uploads/reports/ING_-_The_plastic_puzzle_-_December_2019_(003).pdf). [Consulta: marzo 2021].
- [44] Grand View Research. Plastic packaging market size, share & trends analysis report by product, by technology, by application, and segment forecasts. En línea, 3 2021. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/plastic-packaging-market>. [Consulta: marzo 2021].
- [45] G. R. Koerner y R. M. Koerner. 7.3 - polymeric geomembrane components in landfill liners. En R. Cossu y R. Stegmann, editores, *Solid Waste Landfilling*, páginas 313–341. Elsevier, 2018.
- [46] Polymer Properties Database. Polyolefins (polyalkenes): properties. En línea, 2021. <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyolefin%20type.html>. [Consulta: abril 2021].
- [47] L. Piergiovanni y S. Limbo. *Food Packaging Materials*. Springer, Cham, Palermo, Italy, 1ra edición, 2016.
- [48] A. Peacock. *Polyethylene Attributes*, capítulo 1, páginas 1–26. CRC Press - Taylor and Francis Group, 1ra edición, 2000.
- [49] L. T. Lim. 8 - enzymes for food-packaging applications. En R. Y. Yada, editor, *Improving and Tailoring Enzymes for Food Quality and Functionality*, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, páginas 161–178. Woodhead Publishing, 2015.
- [50] H. M. C. de Azeredo. Antimicrobial nanostructures in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 30(1):56–69, 2013.
- [51] S. Yildirim y B. Röcker. Chapter 7 - active packaging. En M. Â. Parente Ribeiro Cerqueira, J. M. Lagaron, L. M. Pastrana Castro, y A. A. Martins de Oliveira Soares Vicente, editores, *Nanomaterials for Food Packaging*, Micro and Nano Technologies, páginas 173–202. Elsevier, 2018.
- [52] EuropeanComission. Commission regulation (ec) no 450/2009 of 29 may 2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food (text with eea relevance). En línea, 2009. <http://data.europa.eu/eli/reg/2009/450/oj>.

[Consulta: marzo 2021].

- [53] S. Yildirim. 19 - active packaging for food biopreservation. En C. Lacroix, editor, *Protective Cultures, Antimicrobial Metabolites and Bacteriophages for Food and Beverage Biopreservation*, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, páginas 460–489. Woodhead Publishing, 2011.
- [54] C. E. Realini y B. Marcos. Active and intelligent packaging systems for a modern society. *Meat Science*, 98(3):404–419, 2014. Meat Science, Sustainability & Innovation: ‘60th International Congress of Meat Science and Technology 17-22 August 2014, Punta del Este, Uruguay’.
- [55] M. Imran, A-M. Revol-Junelles, A. Martyn, E. Arab Tehrani, M. Jacquot, M. Linder, y S. Desobry. Active food packaging evolution: Transformation from micro- to nanotechnology. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(9):799–821, 2010.
- [56] Polymer Properties Database. Barrier properties of polymers: Permeability, solubility and diffusivity. En línea, 2021. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Permeability.html>. [Consulta: junio 2021].
- [57] F. von Nussbaum, M. Brands, B. Hinzen, S. Weigand, y D. Häbich. Antibacterial natural products in medicinal chemistry—exodus or revival? *Angewandte Chemie International Edition*, 45(31):5072–5129, 2006.
- [58] M. J. Hajipour, K. M. Fromm, A. Akbar Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I. Ruiz de Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W. J. Parak, y M. Mahmoudi. Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 30(10):499–511, 2012.
- [59] G. M. Whitesides. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small*, 1(2):172–179, 2005.
- [60] Y. Xia. Nanomaterials at work in biomedical research. *Nature Materials*, 7:758–760, 2008.
- [61] J. J. Nadeo, M. Ratti, S. M. O’Malley, J. C. Griepenburg, D. M. Bubb, y E. A. Klein. Antibacterial properties of nanoparticles: A comparative review of chemically synthesized and laser-generated particles. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 7(12):1044–1057, 2015.
- [62] H. Miao, Z. Teng, C. Wang, H. Chong, y G. Wang. Recent progress in two-dimensional antimicrobial nanomaterials. *Chemistry – A European Journal*, 25(4):929–944, 2019.
- [63] C. You, C. Han, X. Wang, et al. The progress of silver nanoparticles in the antibacterial mechanism, clinical application and cytotoxicity. *Molecular Biology Reports*, 39:9193–9201, 2012.
- [64] R. Y. Pelgrift y A. J. Friedman. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(13):1803–1815, 2013.

- [65] Z. Zhou, B. Li, X. Liu, Z. Li, S. Zhu, Y. Liang, Z. Cui, y S. Wu. Recent progress in photocatalytic antibacterial. *ACS Applied Bio Materials*, 4(5):3909–3936, 2021.
- [66] M-Q. Yang y Y-J. Xu. Photocatalytic conversion of CO₂ over graphene-based composites: current status and future perspective. *Nanoscale Horizons*, 1(3):185–200, 2016.
- [67] M-Q. Yang, M. Gao, M. Hong, y G. W. Ho. Visible-to-nir photon harvesting: progressive engineering of catalysts for solar-powered environmental purification and fuel production. *Advanced Materials*, 30(47):1802894, 2018.
- [68] H. Han, J. Yang, X. Li, Y. Qi, Z. Yang, Z. Han, Y. Jiang, M. Stenzel, H. Li, Y. Yin, et al. Shining light on transition metal sulfides: New choices as highly efficient antibacterial agents. *Nano Research*, páginas 1–23, 2021.
- [69] Y. Wang, X. Wang, y M. Antonietti. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(1):68–89, 2012.
- [70] Y. Nosaka y Y. A. Nosaka. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chemical Reviews*, 117(17):11302–11336, 2017.
- [71] Z. Yu, Q. Li, J. Wang, et al. Reactive oxygen species-related nanoparticle toxicity in the biomedical field. *Nanoscale Research Letters*, 15(115), 2020.
- [72] L. M. Gaetke y C. K. Chow. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology*, 189(1):147–163, 2003.
- [73] P-L. Lam, R. S-M. Wong, K-H. Lam, L-K. Hung, M-M. Wong, L-H. Yung, Y-W. Ho, W-Y. Wong, D. K-P. Hau, R. Gambari, y C-H. Chui. The role of reactive oxygen species in the biological activity of antimicrobial agents: An updated mini review. *Chemico-Biological Interactions*, 320:109023, 2020.
- [74] G. Wang, W. Jin, A. Mateen Qasim, A. Gao, X. Peng, W. Li, H. Feng, y P. K. Chu. Antibacterial effects of titanium embedded with silver nanoparticles based on electron-transfer-induced reactive oxygen species. *Biomaterials*, 124:25–34, 2017.
- [75] L. Tong, C-C. Chuang, S. Wu, y L. Zuo. Reactive oxygen species in redox cancer therapy. *Cancer Letters*, 367(1):18–25, 2015.
- [76] A. P. Ingle, N. Duran, y M. Rai. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98:1001–1009, 2014.
- [77] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, et al. Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*. *Journal of Nanoparticle Research*, 12:1625–1636, 2010.
- [78] S. Prabhu y E. K. Poulouse. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*, 2(32),

2012.

- [79] D. Y. Lyon, L. Brunet, G. W. Hinkal, M. R. Wiesner, y P. J. J. Alvarez. Antibacterial activity of fullerene water suspensions (nC_{60}) is not due to ROS-mediated damage. *Nano Letters*, 8(5):1539–1543, 2008.
- [80] Y. Tu, M. Lv, P. Xiu, T. Huynh, M. Zhang, M. Castelli, Z. Liu, Q. Huang, C. Fan, H. Fang, et al. Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*, 8(8):594–601, 2013.
- [81] F. Zou, H. Zhou, D. Y. Jeong, J. Kwon, S. U. Eom, T. J. Park, S. W. Hong, y J. Lee. Wrinkled surface-mediated antibacterial activity of graphene oxide nanosheets. *ACS applied materials & interfaces*, 9(2):1343–1351, 2017.
- [82] D. P. Linklater, V. A. Baulin, S. Juodkazis, y E. P. Ivanova. Mechano-bactericidal mechanism of graphene nanomaterials. *Interface Focus*, 8(3):20170060, 2018.
- [83] J. Lu, M. Chen, L. Dong, L. Cai, M. Zhao, Q. Wang, y J. Li. Molybdenum disulfide nanosheets: From exfoliation preparation to biosensing and cancer therapy applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 194:111162, 2020.
- [84] I. Song, C. Park, y H. C. Choi. Synthesis and properties of molybdenum disulphide: from bulk to atomic layers. *RSC Advances*, 5(10):7495–7514, 2015.
- [85] American Chemical Society. Molecule of the week archive: Molybdenum disulfide. En línea, 2 2020. <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/m/molybdenum-disulfide.html>. [Consulta: abril 2021].
- [86] X. Li y H. Zhu. Two-dimensional MoS_2 : Properties, preparation, and applications. *Journal of Materiomics*, 1(1):33–44, 2015.
- [87] J. K. Ellis, M. J. Lucero, y G. E. Scuseria. The indirect to direct band gap transition in multilayered MoS_2 as predicted by screened hybrid density functional theory. *Applied Physics Letters*, 99(26):261908, 2011.
- [88] Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS). Direct and indirect band gap semiconductors. En línea, 3 2021. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>. [Consulta: abril 2021].
- [89] Q. Jin, N. Liu, B. Chen, y D. Mei. Mechanisms of semiconducting 2h to metallic 1t phase transition in two-dimensional MoS_2 nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(49):28215–28224, 2018.
- [90] R. Kappera, D. Voiry S. Yalcin, et al. Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS_2 transistors. *Nature Materials*, 13:1128–1134, 2014.
- [91] B. Seo y S. H. Joo. Recent advances in unveiling active sites in molybdenum sulfide-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nano Convergence*, 4(19), 2017.

- [92] J. N. Coleman et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017):568–571, 2011.
- [93] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, y J. N. Coleman. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139), 2013.
- [94] Y. Wei. Preparation and characterization of liquid phase exfoliated MoS₂ nanosheets. Master’s thesis, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, 2018. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Chemical Engineering.
- [95] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, y P. M. Ajayan. Liquid phase exfoliation of two-dimensional materials by directly probing and matching surface tension components. *Nano Letters*, 15(8):5449–5454, 2015.
- [96] X. Feng, X. Wang, W. Xing, K. Zhou, L. Song, y Y. Hu. Liquid-exfoliated MoS₂ by chitosan and enhanced mechanical and thermal properties of chitosan/MoS₂ composites. *Composites Science and Technology*, 93:76–82, 2014.
- [97] J. Choi, H. Zhang, H. Du, y J. H. Choi. Understanding solvent effects on the properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(14):8864–8869, 2016.
- [98] J. Kaur, M. Singh, C. Dell’Aversana, et al. Biological interactions of biocompatible and water-dispersed MoS₂ nanosheets with bacteria and human cells. *Scientific Reports*, 8(16386), 2018.
- [99] S. Roy, A. Mondal, V. Yadav, A. Sarkar, R. Banerjee, P. Sanpui, y A. Jaiswal. Mechanistic insight into the antibacterial activity of chitosan exfoliated MoS₂ nanosheets: Membrane damage, metabolic inactivation, and oxidative stress. *ACS Applied Bio Materials*, 2(7):2738–2755, 2019.
- [100] J. Liu, J. Zeng, C. Zhu, J. Miao, Y. Huang, y H. Heinz. Interpretable molecular models for molybdenum disulfide and insight into selective peptide recognition. *Chemical science*, 11(33):8708–8722, 2020.
- [101] Z. Chen, X. Liu, Y. Liu, S. Günsel, y J. Luo. Ultrathin MoS₂ nanosheets with superior extreme pressure property as boundary lubricants. *Scientific reports*, 5(1):1–7, 2015.
- [102] K. Divya, D. Rana, S. Alwarappan, M. Sundaram S. Abirami Saraswathi, y A. Narendran. Investigating the usefulness of chitosan based proton exchange membranes tailored with exfoliated molybdenum disulfide nanosheets for clean energy applications. *Carbohydrate Polymers*, 208:504–512, 2019.
- [103] W. Zhang, Y. Wang, D. Zhang, S. Yu, W. Zhu, J. Wang, F. Zheng, S. Wang, y J. Wang. A one-step approach to the large-scale synthesis of functionalized MoS₂ nanosheets by ionic liquid assisted grinding. *Nanoscale*, 7(22):10210–10217, 2015.

- [104] Y. Yu, N. Wu, Y. Yi, Y. Li, L. Zhang, Q. Yang, W. Miao, X. Ding, L. Jiang, y H. Huang. Dispersible MoS₂ nanosheets activated tgf- β /Smad pathway and perturbed the metabolome of human dermal fibroblasts. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 3(12):3261–3272, 2017.
- [105] C. L. C. Rodriguez, P. A. R. Muñoz, K. Z. Donato, L. Seixas, R. K. Donato, y G. J. M. Fachine. Understanding the unorthodox stabilization of liquid phase exfoliated molybdenum disulfide (MoS₂) in water medium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(3):1457–1465, 2020.
- [106] H. Yu, H. Zhu, M. Dargusch, y Y. Huang. A reliable and highly efficient exfoliation method for water-dispersible MoS₂ nanosheet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 514:642–647, 2018.
- [107] W. Cao, L. Yue, y Z. Wang. High antibacterial activity of chitosan – molybdenum disulfide nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 215:226–234, 2019.
- [108] Y. Feng, L. Liu, J. Zhang, H. Aslan, y M. Dong. Photoactive antimicrobial nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(44):8631–8652, 2017.
- [109] Z. Wang y B. Mi. Environmental applications of 2D molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets. *Environmental science & technology*, 51(15):8229–8244, 2017.
- [110] X. Yang, J. Li, T. Liang, C. Ma, Y. Zhang, H. Chen, N. Hanagata, H. Su, y M. Xu. Antibacterial activity of two-dimensional MoS₂ sheets. *Nanoscale*, 6(17):10126–10133, 2014.
- [111] W. Yin, J. Yu, F. Lv, L. Yan, L. R. Zheng, Z. Gu, y Y. Zhao. Functionalized nano-MoS₂ with peroxidase catalytic and near-infrared photothermal activities for safe and synergetic wound antibacterial applications. *ACS nano*, 10(12):11000–11011, 2016.
- [112] H. Dong, S. Tang, Y. Hao, H. Yu, W. Dai, G. Zhao, Y. Cao, H. Lu, X. Zhang, y H. Ju. Fluorescent MoS₂ quantum dots: ultrasonic preparation, up-conversion and down-conversion bioimaging, and photodynamic therapy. *ACS applied materials & interfaces*, 8(5):3107–3114, 2016.
- [113] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L-J. Li, K. P. Loh, y H. Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4):263–275, 2013.
- [114] X. Yang, Z. Chen, J. Fang, Q. Yang, W. Zhao, X. Qian, C. Liu, D. Zhou, S. Tao, y X. Liu. Efficient exfoliation to MoS₂ nanosheets by salt-assisted refluxing and ultrasonication with photocatalytic application. *Materials Letters*, 255:126596, 2019.
- [115] M. DJ. Quinn, N. H. Ho, y S. M. Notley. Aqueous dispersions of exfoliated molybdenum disulfide for use in visible-light photocatalysis. *ACS applied materials & interfaces*, 5(23):12751–12756, 2013.
- [116] N. Thomas, S. Mathew, K. M. Nair, K. O’Dowd, P. Forouzandeh, A. Goswami, G. Mc-

- Granaghan, y S. C. Pillai. 2D MoS₂: structure, mechanisms and photocatalytic applications. *Materials Today Sustainability*, página 100073, 2021.
- [117] Z. Feng, X. Liu, L. Tan, Z. Cui, X. Yang, Z. Li, Y. Zheng, K. W. K. Yeung, y S. Wu. Electrophoretic deposited stable chitosan@MoS₂ coating with rapid in situ bacteria-killing ability under dual-light irradiation. *Small*, 14(21):1704347, 2018.
- [118] K. Xiao, T. Wang, M. Sun, A. Hanif, Q. Gu, B. Tian, Z. Jiang, B. Wang, H. Sun, J. Shang, et al. Photocatalytic bacterial inactivation by a rape pollen-MoS₂ biohybrid catalyst: synergetic effects and inactivation mechanisms. *Environmental science & technology*, 54(1):537–549, 2019.
- [119] X. Tian, Y. Sun, S. Fan, M. D. Boudreau, C. Chen, C. Ge, y J-J. Yin. Photogenerated charge carriers in molybdenum disulfide quantum dots with enhanced antibacterial activity. *ACS applied materials & interfaces*, 11(5):4858–4866, 2019.
- [120] S. Xu, D. Li, y P. Wu. One-pot, facile, and versatile synthesis of monolayer MoS₂/WS₂ quantum dots as bioimaging probes and efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Advanced Functional Materials*, 25(7):1127–1136, 2015.
- [121] C. Mutalik, D. I. Krisnawati, S. B. Patil, M. Khafid, D. S. Atmojo, P. Santoso, S-C. Lu, D-Y. Wang, y T-R. Kuo. Phase-dependent MoS₂ nanoflowers for light-driven antibacterial application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(23):7904–7912, 2021.
- [122] Y. Zhao, Y. Jia, J. Xu, L. Han, F. He, y X. Jiang. The antibacterial activities of MoS₂ nanosheets towards multi-drug resistant bacteria. *Chemical Communications*, 57(24):2998–3001, 2021.
- [123] R. Wu, X. Ou, R. Tian, J. Zhang, H. Jin, M. Dong, J. Li, y L. Liu. Membrane destruction and phospholipid extraction by using two-dimensional MoS₂ nanosheets. *Nanoscale*, 10(43):20162–20170, 2018.
- [124] M. Zhang, K. Wang, S. Zeng, Y. Xu, W. Nie, P. Chen, y Y. Zhou. Visible light-induced antibacterial effect of MoS₂: Effect of the synthesis methods. *Chemical Engineering Journal*, 411:128517, 2021.
- [125] S. K. Ray, D. Dhakal, C. Regmi, T. Yamaguchi, y S. W. Lee. Inactivation of *Staphylococcus aureus* in visible light by morphology tuned α -NiMoO₄. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 350:59–68, 2018.
- [126] C. Liu, D. Kong, P-C. Hsu, H. Yuan, H-W. Lee, Y. Liu, H. Wang, S. Wang, K. Yan, D. Lin, et al. Rapid water disinfection using vertically aligned MoS₂ nanofilms and visible light. *Nature nanotechnology*, 11(12):1098–1104, 2016.
- [127] M. Bae, J. K. Oh, S. Liu, N. Nagabandi, Y. Yegin, W. DeFlorio, L. Cisneros-Zevallos, y E. Scholar. Nanotoxicity of 2D molybdenum disulfide, MoS₂, nanosheets on beneficial soil bacteria, *Bacillus cereus* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Nanomaterials*, 11(6):1453, 2021.

- [128] S. Pandit, S. Karunakaran, S. K. Boda, B. Basu, y M. De. High antibacterial activity of functionalized chemically exfoliated MoS₂. *ACS applied materials & interfaces*, 8(46):31567–31573, 2016.
- [129] W. Zhang, S. Shi, Y. Wang, S. Yu, W. Zhu, X. Zhang, D. Zhang, B. Yang, X. Wang, y J. Wang. Versatile molybdenum disulfide based antibacterial composites for in vitro enhanced sterilization and in vivo focal infection therapy. *Nanoscale*, 8(22):11642–11648, 2016.
- [130] P. Kumar, S. Roy, A. Sarkar, y A. Jaiswal. Reusable MoS₂-modified antibacterial fabrics with photothermal disinfection properties for repurposing of personal protective masks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(11):12912–12927, 2021.
- [131] A. Hashim, I. R. Agool, y K. J. Kadhim. Modern developments in polymer nanocomposites for antibacterial and antimicrobial applications: a review. *Journal of Bionanoscience*, 12(5):608–613, 2018.
- [132] A. Dorigato, Y. Dzenis, y A. Pegoretti. Filler aggregation as a reinforcement mechanism in polymer nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 61:79–90, 2013.
- [133] C. Vasile. Polymeric nanocomposites and nanocoatings for food packaging: A review. *Materials*, 11(10):1834, 2018.
- [134] A. Arora y G. W. Padua. Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food science*, 75(1):R43–R49, 2010.
- [135] A. M. Díez-Pascual y J. A. Luceño-Sánchez. Antibacterial activity of polymer nanocomposites incorporating graphene and its derivatives: A state of art. *Polymers*, 13(13):2105, 2021.
- [136] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, y L. Sun. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 1(1):31–47, 2019.
- [137] J-W. Jiang. Graphene versus MoS₂: A short review. *Frontiers of Physics*, 10(3):287–302, 2015.
- [138] S. Liu, T. H. Zeng, M. Hofmann, E. Burcombe, J. Wei, R. Jiang, J. Kong, y Y. Chen. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS nano*, 5(9):6971–6980, 2011.
- [139] R. Silva-Leyton, R. Quijada, R. Bastías, N. Zamora, F. Olate-Moya, y H. Palza. Polyethylene/graphene oxide composites toward multifunctional active packaging films. *Composites Science and Technology*, 184:107888, 2019.
- [140] O. M. Istrate, K. R. Paton, U. Khan, A. O’Neill, A. P. Bell, y J. N. Coleman. Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level. *Carbon*, 78:243–249, 2014.

- [141] I. Castilla-Cortázar, A. Vidaurre, B. Marí, y A. J. Campillo-Fernández. Morphology, crystallinity, and molecular weight of poly (ϵ -caprolactone)/graphene oxide hybrids. *Polymers*, 11(7):1099, 2019.
- [142] D. Kumar, G. Babu, y S. Krishnan. Study on mechanical & thermal properties of PCL blended graphene biocomposites. *Polímeros*, 29, 2019.
- [143] S. J. Chin, M. Doherty, S. Vempati, P. Dawson, C. Byrne, B. J. Meenan, V. Guerra, y T. McNally. Solvothermal synthesis of graphene oxide and its composites with poly (ϵ -caprolactone). *Nanoscale*, 11(40):18672–18682, 2019.
- [144] P. Arriagada, H. Palza, P. Palma, M. Flores, y P. Caviedes. Poly(lactic acid) composites based on graphene oxide particles with antibacterial behavior enhanced by electrical stimulus and biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 106(4):1051–1060, 2018.
- [145] I-H. Kim y Y. G. Jeong. Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(8):850–858, 2010.
- [146] S. Pei, F. Ai, y S. Qu. Fabrication and biocompatibility of reduced graphene oxide/poly (vinylidene fluoride) composite membranes. *RSC advances*, 5(121):99841–99847, 2015.
- [147] A. H. Davoodi, S. Mazinani, F. Sharif, y S. O. Ranaei-Siadat. Go nanosheets localization by morphological study on PLA-GO electrospun nanocomposite nanofibers. *Journal of Polymer Research*, 25(9):1–11, 2018.
- [148] C. Angulo-Pineda, K. Srirussamee, P. Palma, V. M. Fuenzalida, S. H. Cartmell, y H. Palza. Electroactive 3D printed scaffolds based on percolated composites of polycaprolactone with thermally reduced graphene oxide for antibacterial and tissue engineering applications. *Nanomaterials*, 10(3):428, 2020.
- [149] N. Basiron, S. Sreekantan, H. M. Akil, K. A. Saharudin, N. H. Harun, R. B. S. Mydin, A. Seeni, N. R. A. Rahman, F. Adam, A. Iqbal, et al. Effect of Li-TiO₂ nanoparticles incorporation in LDPE polymer nanocomposites for biocidal activity. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 19:100359, 2019.
- [150] X. Wang, W. Xing, X. Feng, L. Song, y Y. Hu. MoS₂/polymer nanocomposites: preparation, properties, and applications. *Polymer Reviews*, 57(3):440–466, 2017.
- [151] D. Olmos y J. González-Benito. Polymeric materials with antibacterial activity: A review. *Polymers*, 13(4):613, 2021.
- [152] K. Zhou, Q. Zhang, J. Liu, B. Wang, S. Jiang, Y. Shi, Y. Hu, y Z. Gui. Synergetic effect of ferrocene and MoS₂ in polystyrene composites with enhanced thermal stability, flame retardant and smoke suppression properties. *RSC Advances*, 4(26):13205–13214, 2014.
- [153] Z. Matusinovic, R. Shukla, E. Manias, C. G. Hogshead, y C. A. Wilkie. Polysty-

rene/molybdenum disulfide and poly (methyl methacrylate)/molybdenum disulfide nanocomposites with enhanced thermal stability. *Polymer degradation and stability*, 97(12):2481–2486, 2012.

- [154] X. Feng, W. Xing, H. Yang, B. Yuan, L. Song, Y. Hu, y K. M. Liew. High-performance poly (ethylene oxide)/molybdenum disulfide nanocomposite films: reinforcement of properties based on the gradient interface effect. *ACS applied materials & interfaces*, 7(24):13164–13173, 2015.
- [155] K. Zhou, S. Jiang, Y. Shi, J. Liu, B. Wang, Y. Hu, y Z. Gui. Multigram-scale fabrication of organic modified MoS₂ nanosheets dispersed in polystyrene with improved thermal stability, fire resistance, and smoke suppression properties. *RSC advances*, 4(76):40170–40180, 2014.
- [156] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. Van Der Zant, N. Agrait, y G. Rubio-Bollinger. Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets. *Advanced materials*, 24(6):772–775, 2012.
- [157] B. Chen y J. R. G. Evans. Nominal and effective volume fractions in polymer- clay nanocomposites. *Macromolecules*, 39(5):1790–1796, 2006.
- [158] O. Eksik, J. Gao, S. A. Shojae, A. Thomas, P. Chow, S. F. Bartolucci, D. A. Lucca, y N. Koratkar. Epoxy nanocomposites with two-dimensional transition metal dichalcogenide additives. *Acs Nano*, 8(5):5282–5289, 2014.
- [159] J. Wang, L. Sui, J. Huang, L. Miao, Y. Nie, K. Wang, Z. Yang, Q. Huang, X. Gong, Y. Nan, et al. MoS₂-based nanocomposites for cancer diagnosis and therapy. *Bioactive Materials*, 6(11):4209–4242, 2021.
- [160] K. Ma, C. Liao, L. Huang, R. Liang, J. Zhao, L. Zheng, y W. Su. Electrospun pcl/MoS₂ nanofiber membranes combined with NIR-triggered photothermal therapy to accelerate bone regeneration. *Small*, página 2104747, 2021.
- [161] Z. Xu, J. Lu, X. Zheng, B. Chen, Y. Luo, M. N. Tahir, B. Huang, X. Xia, y X. Pan. A critical review on the applications and potential risks of emerging MoS₂ nanomaterials. *Journal of hazardous materials*, 399:123057, 2020.
- [162] X. Feng, W. Xing, H. Yang, B. Yuan, L. Song, Y. Hu, y K. M. Liew. High-performance poly (ethylene oxide)/molybdenum disulfide nanocomposite films: reinforcement of properties based on the gradient interface effect. *ACS applied materials & interfaces*, 7(24):13164–13173, 2015.
- [163] J. S. Jayan, S. Appukuttan, K. Joseph, et al. MoS₂: Advanced nanofiller for reinforcing polymer matrix. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, página 114716, 2021.
- [164] Z. Yuan, B. Tao, Y. He, J. Liu, C. Lin, X. Shen, Y. Ding, Y. Yu, C. Mu, P. Liu, et al. Biocompatible MoS₂/PDA-RGD coating on titanium implant with antibacterial property via intrinsic ROS-independent oxidative stress and NIR irradiation. *Biomaterials*,

217:119290, 2019.

- [165] P. Chen, X. Liang, Y. Xu, Y. Zhou, y W. Nie. Enhanced thermal and mechanical properties of PLA/MoS₂ nanocomposites synthesized via the in-situ ring-opening polymerization. *Applied Surface Science*, 440:1143–1149, 2018.
- [166] Z. Matusinovic, R. Shukla, E. Manias, C. G. Hogshead, y C. A. Wilkie. Polystyrene/molybdenum disulfide and poly (methyl methacrylate)/molybdenum disulfide nanocomposites with enhanced thermal stability. *Polymer degradation and stability*, 97(12):2481–2486, 2012.
- [167] A. Sorrentino, C. Altavilla, M. Merola, A. Senatore, P. Ciambelli, y S. Iannace. Nanosheets of MoS₂-oleylamine as hybrid filler for self-lubricating polymer composites: Thermal, tribological, and mechanical properties. *Polymer Composites*, 36(6):1124–1134, 2015.
- [168] C. L. C. Rodriguez, M. A. B. S. Nunes, P. S. Garcia, y G. J. M. Fachine. Molybdenum disulfide as a filler for a polymeric matrix at an ultralow content: Polystyrene case. *Polymer Testing*, 93:106882, 2021.
- [169] A. Mukheem, S. Shahabuddin, N. Akbar, A. Anwar, N. M. Sarih, K. Sudesh, N. A. Khan, y N. Sridewi. Fabrication of biopolymer polyhydroxyalkanoate/chitosan and 2D molybdenum disulfide-doped scaffolds for antibacterial and biomedical applications. *Applied microbiology and biotechnology*, 104(7):3121–3131, 2020.
- [170] W. Cao, L. Yue, I. M. Khan, y Z. Wang. Polyethylenimine modified MoS₂ nanocomposite with high stability and enhanced photothermal antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 401:112762, 2020.
- [171] S. Chhetri, N. C. Adak, P. Samanta, N. C. Murmu, y T. Kuila. Exploration of mechanical and thermal properties of CTAB-modified MoS₂/LLDPE composites prepared by melt mixing. *Journal of Composites Science*, 2(3):37, 2018.
- [172] X. Feng, P. Wen, Y. Cheng, L. Liu, Q. Tai, Y. Hu, y K. M. Liew. Defect-free MoS₂ nanosheets: Advanced nanofillers for polymer nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 81:61–68, 2016.
- [173] D. Wang, L. Song, K. Zhou, X. Yu, Y. Hu, y J. Wang. Anomalous nano-barrier effects of ultrathin molybdenum disulfide nanosheets for improving the flame retardance of polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(27):14307–14317, 2015.
- [174] T. P. Nguyen, W. Sohn, J. H. Oh, H. W. Jang, y S. Y. Kim. Size-dependent properties of two-dimensional MoS₂ and WS₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(18):10078–10085, 2016.
- [175] A. Raza, U. Qumar, A. Haider, S. Naz, J. Haider, A. Ul-Hamid, M. Ikram, S. Ali, S. Goumri-Said, y M. B. Kanoun. Liquid-phase exfoliated MoS₂ nanosheets doped with p-type transition metals: a comparative analysis of photocatalytic and antimicrobial potential combined with density functional theory. *Dalton Transactions*, 50(19):6598–

6619, 2021.

- [176] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, y S. Ryu. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂. *ACS nano*, 4(5):2695–2700, 2010.
- [177] J-Y. Wu, M-N. Lin, L-D. Wang, y T. Zhang. Photoluminescence of MoS₂ prepared by effective grinding-assisted sonication exfoliation. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2014.
- [178] E. D. Grayfer, M. N. Kozlova, y V. E. Fedorov. Colloidal 2D nanosheets of MoS₂ and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation. *Advances in colloid and interface science*, 245:40–61, 2017.
- [179] D. Sahoo, B. Kumar, J. Sinha, S. Ghosh, S. S. Roy, y B. Kaviraj. Cost effective liquid phase exfoliation of MoS₂ nanosheets and photocatalytic activity for wastewater treatment enforced by visible light. *Scientific Reports*, 10(1):1–12, 2020.
- [180] P. Afanasiev. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. *Comptes Rendus Chimie*, 11(1-2):159–182, 2008.
- [181] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, y A. Kis. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3):147–150, 2011.
- [182] S. Shrestha, B. Wang, y P. Dutta. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Advances in colloid and interface science*, 279:102162, 2020.
- [183] F. Guo, S. Aryana, Y. Han, y Y. Jiao. A review of the synthesis and applications of polymer-nanoclay composites. *Applied Sciences*, 8(9):1696, 2018.
- [184] D. Tuschel. Stress, strain, and raman spectroscopy. *Spectroscopy*, 34(9):10–22, 2019.
- [185] S. Thakur, P. Bandyopadhyay, S. H. Kim, N. H. Kim, y J. H. Lee. Enhanced physical properties of two dimensional MoS₂/poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 110:284–293, 2018.
- [186] A. Kozbial, X. Gong, H. Liu, y L. Li. Understanding the intrinsic water wettability of molybdenum disulfide (MoS₂). *Langmuir*, 31(30):8429–8435, 2015.
- [187] H. Palza y M. Yazdani-Pedram. Effect of the hierarchical structure in poly (propylene)/clay composites on their thermal stability: From single-to multi-step degradation processes. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(1):48–57, 2010.
- [188] S. Barus, M. Zanetti, P. Bracco, S. Musso, A. Chiodoni, y A. Tagliaferro. Influence of MWCNT morphology on dispersion and thermal properties of polyethylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5):756–762, 2010.
- [189] R. Szoszkiewicz. Local interactions of atmospheric oxygen with MoS₂ crystals. *Materials*, 14(20):5979, 2021.

- [190] P. Homa, K. Wenelska, y E. Mijowska. Enhanced thermal properties of poly(lactic acid)/MoS₂/carbon nanotubes composites. *Scientific reports*, 10(1):1–11, 2020.
- [191] H-X. Zhang, E-B. Ko, J-H. Park, Y-K. Moon, X-Q. Zhang, y K-B. Yoon. Preparation and properties of pe/MoS₂ nanocomposites with an exfoliated-MoS₂/MgCl₂-supported ziegler-natta catalyst via an in situ polymerization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 93:82–87, 2017.
- [192] Y. Cui, SI. Kundalwal, y S. Kumar. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*, 98:313–333, 2016.
- [193] J. Xie, H. Wang, Z. Wang, Q. Zhao, Y. Yang, G. IN. Waterhouse, L. Hao, Z. Xiao, y J. Xu. Innovative linear low density polyethylene nanocomposite films reinforced with organophilic layered double hydroxides: Fabrication, morphology and enhanced multifunctional properties. *Scientific reports*, 8(1):1–10, 2018.
- [194] A. Gurarslan, S. Jiao, T-D. Li, G. Li, Y. Yu, Y. Gao, E. Riedo, Z. Xu, y L. Cao. Van der Waals force isolation of monolayer MoS₂. *Advanced Materials*, 28(45):10055–10060, 2016.
- [195] B. Singh, N. Ali, A. Chakravorty, I. Sulania, S. Ghosh, y D. Kabiraj. Wetting behavior of MoS₂ thin films. *Materials Research Express*, 6(9):096424, 2019.
- [196] L. Yao y J. He. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology—From surface engineering to functional surfaces. *Progress in Materials Science*, 61:94–143, 2014.
- [197] W. M. Sigmund y S-H. Hsu. Cassie-baxter model. *Encyclopedia of Membranes*, páginas 310–311, 2016.
- [198] B. Chen, Y. Jia, M. Zhang, H. Liang, X. Li, J. Yang, F. Yan, y C. Li. Tribological properties of epoxy lubricating composite coatings reinforced with core-shell structure of CNF/MoS₂ hybrid. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 122:85–95, 2019.
- [199] N. Basiron, S. Sreekantan, L. Jit Kang, H. Md Akil, y R. B. SMN Mydin. Coupled oxides/LLDPE composites for textile effluent treatment: Effect of neem and PVA stabilization. *Polymers*, 12(2):394, 2020.
- [200] A. Sáenz-Trevizo, P. Pizá-Ruiz, D. Chávez-Flores, J. Ogaz-Parada, P. Amézaga-Madrid, A. Vega-Ríos, y M. Miki-Yoshida. On the discoloration of methylene blue by visible light. *Journal of fluorescence*, 29(1):15–25, 2019.
- [201] M. S. R. Rajoka, L. Zhao, H. M. Mehwish, Y. Wu, y S. Mahmood. Chitosan and its derivatives: synthesis, biotechnological applications, and future challenges. *Applied microbiology and biotechnology*, 103(4):1557–1571, 2019.
- [202] P. Singleton. *Bacteria in Biology, Biotechnology and Medicine*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 6ta edición, 2004.

- [203] M. N. Chandraprabha y K. A. Natarajan. Microbially induced mineral beneficiation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 31(1):1–29, 2009.
- [204] A. Krasowska y K. Sigler. How microorganisms use hydrophobicity and what does this mean for human needs? *Frontiers in cellular and infection microbiology*, 4:112, 2014.
- [205] Y. Yuan, M. P. Hays, P. R. Hardwidge, y J. Kim. Surface characteristics influencing bacterial adhesion to polymeric substrates. *RSC Advances*, 7(23):14254–14261, 2017.
- [206] P. Singh, A. Abas Wani, y H-C. Langowski. *Introduction: Food Packaging Materials*, capítulo 1, páginas 1–10. CRC Press - Taylor and Francis Group, 1ra edición, 2016.
- [207] E. Fontananova. Tensile strength. En E. Drioli y L. Giorno, editores, *Encyclopedia of Membranes*, páginas 1884–1886. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [208] P. S. Leever. Impact strength. En G. M. Swallowe, editor, *Mechanical Properties and Testing of Polymers: An A-Z Reference*, páginas 127–129. Springer Netherlands, Dordrecht, 1999.
- [209] Polymer Properties Database. Impact testing and ductile-brittle transition. En línea, 2021. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/ImpactTest.html>. [Consulta: marzo 2021].
- [210] M. Gilbert. Chapter 4 - relation of structure to thermal and mechanical properties. En M. Gilbert, editor, *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*, páginas 59–73. Butterworth-Heinemann, 8va edición, 2017.
- [211] Polymer Properties Database. Molecules weight dependence of melt viscosity. En línea, 2021. https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Melt_Viscosity.html. [Consulta: marzo 2021].
- [212] S. Abbott. Solubility science: Principles and practice. *Electron. B.*, páginas 109–110, 2017.
- [213] M. S. Hedenqvist. 27 - barrier packaging materials. En M. Kutz, editor, *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)*, páginas 833–862. William Andrew Publishing, Oxford, 2da edición, 2012.
- [214] Polymer Properties Database. Steric arrangement in polymers (tacticity). En línea, 2021. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Tacticity.html>. [Consulta: marzo 2021].
- [215] D.W. Van Krevelen y K. Te Nijenhuis. Chapter 6 - transition temperatures. En D.W. Van Krevelen y K. Te Nijenhuis, editores, *Properties of Polymers (Fourth Edition)*, páginas 129–188. Elsevier, Amsterdam, 4ta edición, 2009.
- [216] E. M. Woo y L. Chang. Tacticity in vinyl polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2011.

- [217] A. Sangroniz et al. Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability. *Nature Communications*, 10(3559), 2019.
- [218] M. Biron. Chapter 3 - basic criteria for the selection of thermoplastics. En M. Biron, editor, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, páginas 155–216. Elsevier, Oxford, 2007.
- [219] M. Cabeen y C. Jacobs-Wagner. Bacterial cell shape. *Nature Reviews Microbiology*, 3:601–610, 2005.
- [220] Y-W. Baek y Y-J. An. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus*. *Science of The Total Environment*, 409(8):1603–1608, 2011.
- [221] Y. Cai, W. Bing, X. Xu, et al. Topographical nanostructures for physical sterilization. *Drug Delivery and Translational Research*, 11:1376–1389, 2021.
- [222] Y. N. Slavin, J. Asnis, U. O. Häfeli, et al. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity. *Journal of Nanobiotechnology*, 15(65), 2017.
- [223] Y-W. Wang, Y-Y. Fu, L-J. Wu, J. Li, y H-H. Yang and G-N. Chen. Targeted photothermal ablation of pathogenic bacterium, *Staphylococcus aureus*, with nanoscale reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(19):2496–2501, 2013.
- [224] Y. Feng, L. Liu, J. Zhang, H. Aslan, y M. Dong. Photoactive antimicrobial nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(44):8631–8652, 2017.
- [225] S. Loeb, C. Li, y J-H. Kim. Solar photothermal disinfection using broadband-light absorbing gold nanoparticles and carbon black. *Environmental Science & Technology*, 52(1):205–213, 2018.
- [226] T-J. Yu, P-H. Li, T-W. Tseng, y Y-C. Chen. Multifunctional Fe₃O₄/alumina core/shell mnps as photothermal agents for targeted hyperthermia of nosocomial and antibiotic-resistant bacteria. *Nanomedicine*, 6(8):1353–1363, 2011.
- [227] A. Chae, S. Jo, Y. Choi, B. Ryu, C. A. Choi, S. Young Park, y I. In. Enhanced photothermal bactericidal activity of chemically reduced graphene oxide stabilized by tripodal amphiphile. *Applied Surface Science*, 474:111–117, 2019.
- [228] Z. Qi, P. Bharate, C-H. Lai, B. Ziem, C. Böttcher, A. Schulz, F. Beckert, B. Hatting, R. Mülhaupt, Peter P. H. Seeberger, y R. Haag. Multivalency at interfaces: Supramolecular carbohydrate-functionalized graphene derivatives for bacterial capture, release, and disinfection. *Nano Letters*, 15(9):6051–6057, 2015.
- [229] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, y A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [230] D. Gupta, V. Chauhan, y R. Kumar. A comprehensive review on synthesis and ap-

plications of molybdenum disulfide (MoS_2) material: Past and recent developments. *Inorganic Chemistry Communications*, 121:108200, 2020.

- [231] H. Li, J. Wu, Z. Yin, y H. Zhang. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS_2 and WSe_2 nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, 47(4):1067–1075, 2014.
- [232] G. Magda, J. Petö, G. Dobrik, et al. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers. *Scientific Reports*, 5(14714), 2015.
- [233] J. Sun, X. Li, W. Guo, M. Zhao, X. Fan, Y. Dong, C. Xu, J. Deng, y Y. Fu. Synthesis methods of two-dimensional MoS_2 : A brief review. *Crystals*, 7(198), 2017.
- [234] Y. Xie et al. Controllable growth of monolayer MoS_2 by chemical vapor deposition via close MoO_2 precursor for electrical and optical applications. *Nanotechnology*, 28(8), 2017.
- [235] A. Arouri, M. Dathe, y A. Blume. Peptide induced demixing in PG/PE lipid mixtures: a mechanism for the specificity of antimicrobial peptides towards bacterial membranes? *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1788(3):650–659, 2009.

Anexos

Anexo A

Materiales en el envasado de alimentos

A.1. Selección de materiales

En lo que respecta a la protección y seguridad alimentaria, resulta primordial la selección adecuada de materiales y tecnologías de envasado; esto, con objeto de mantener la calidad, atributos y características del producto durante las etapas de distribución y almacenamiento. Dentro de los materiales que han sido utilizados en los recientes años se encuentran: el vidrio; metales como aluminio, hojalata, láminas y acero sin estaño; derivados de la celulosa como papeles y cartones; y los plásticos, que pueden ser de origen fósil o bioplásticos [39]. A continuación, se presenta un breve resumen de los materiales de envasado para uso alimentario:

- **Vidrio:** el presente material, destinado al envasado de alimentos, se caracteriza por presentar una acción de barrera absoluta para prevenir el ingreso de gases y humedad, por lo tanto, destaca su función para preservar el sabor y frescura de productos, tales como vinos y cervezas. Así también, el vidrio posee la capacidad de soportar condiciones de procesamiento térmico, otorga un buen aislamiento, y puede adoptar diferentes formas y tonalidades. Sin embargo, también presenta el coeficiente de expansión térmica más bajo en comparación con los otros materiales de envasado; en consecuencia, esta característica puede constituir un riesgo de fallos cuando un envase de vidrio, cerrado con tapones de metal o plástico, se somete a un tratamiento térmico como la pasteurización o la esterilización [47, 206].
- **Papel:** este producto celulósico es modificado con diversos aditivos, tales como lacas, ceras, resinas, entre otros; o bien, se efectúa un tratamiento de coextrusión con otros polímeros para mejorar sus propiedades de barrera. El papel y otros derivados de la celulosa son empleados en diversas formas, a fin de abordar una vasta gama de niveles de envasado en lo que respecta a productos alimentarios [47]. Dentro de los formatos en los que se presenta este tipo de envasado es posible encontrar: papel kraft, papel sulfito, papel antigrasa, papel cristal, papel pergamino, o cartón.
- **Metal:** este elemento es utilizado comúnmente en el procesamiento en retorta de frutas, vegetales, carnes, pescados y legumbres, así como en latas para bebidas o envases del rubro de alimentación infantil. Posee características claves para el envasado, tales

como: compacidad, alta densidad, tenacidad, maleabilidad y gran conductividad térmica [206]. Los metales que evidencian un mayor uso para tales aplicaciones corresponden al estaño, acero, aluminio y cromo. Estos ofrecen cualidades excelsas en lo que respecta a propiedades de barrera, protección ante el deterioro físico del producto, facilidad para el reciclaje, entre otras [47].

- **Plásticos:** esta clase de polímeros puede ser clasificada en materiales termoestables o termoplásticos, donde los últimos constituyen la base para la fabricación de envases alimentarios. El uso de plásticos en el área de envasado ha aumentado gradualmente debido a su bajo coste de producción y a ventajas funcionales que incluyen propiedades ópticas y de barrera, capacidad de sellado térmico, resistencia a impactos, estabilidad química, además de su versatilidad en aplicaciones [40]. Por otra parte, últimamente se ha evidenciado un crecimiento en la utilización de bioplásticos a fin de reducir el impacto ambiental una vez finalizada la vida útil de estos. No obstante de lo ya señalado, la migración de micro-partículas de plástico a los alimentos es una problemática vigente, por lo que organizaciones como la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA), y la Unión Europea (EU), están encargadas de su supervisión, control y regulación [47].

En base a los materiales introducidos previamente, es posible dilucidar que tanto los derivados de la celulosa, como los plásticos, conforman el sector más relevante para el envasado de alimentos. Así también, en dicho segmento se reconoce una gran variabilidad en cuanto a productos y formatos de presentación.

A.1.1. Propiedades de los plásticos para el envasado

A continuación, se presentan algunos atributos relacionados con materiales poliméricos enfocados en tecnologías de envasado. Entre ellos destacan las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera, ya que guardan relación directa con los factores externos e internos que interactúan con el producto alimentario.

Resistencia a la tracción

Esta propiedad se define como la tensión máxima que un material, sometido a una fuerza de elongación, puede soportar sin desgarrarse, es decir, está relacionada con la capacidad de un polímero para resistir la tensión desde direcciones opuestas, sin presentar indicios de ruptura [207]. Antes de que sea alcanzado este punto, el material comienza a experimentar una deformación plástica, es decir, no vuelve a su estado inicial. En consecuencia, si la resistencia a la tracción es superada, entonces se genera la rotura del polímero.

Tal aspecto toma gran relevancia en lo que respecta a envases flexibles, pues estos deben soportar las diversas tensiones generadas por los procesos de formado, llenado y sellado. Por ejemplo, es imperante que productos como películas y laminados posean resistencia al estiramiento sin tener el riesgo asociado al rompimiento; o que las bolsas sean capaces de recibir la masa del producto sin sufrir deformaciones en su estructura. Por otra parte, un polímero con gran flexibilidad y, en efecto, baja magnitud en cuanto a la tensión de rotura, es el polietileno de baja densidad (LDPE), cuyas propiedades permiten su aplicación en envasados que requieran una gran elongación por parte del material [38].

Resistencia al impacto

Cuando se habla de la cantidad de energía que puede soportar un material al momento de aplicar una carga repentina, se hace referencia a la propiedad de resistencia al impacto. Así también, se define como el umbral de fuerza por unidad de área antes que el material experimente el fenómeno de fractura. Así, cuando la energía recibida excede el límite que el polímero puede absorber, se produce un desgarro o deterioro en la muestra [208]. Dentro de los factores que influyen en la resistencia al impacto es posible encontrar: temperatura, grosor del material, tamaño de la muesca, aspectos morfológicos, y peso molecular del polímero [209].

Viscosidad en fundido

La viscosidad de fusión de un polímero, en función de una temperatura determinada, es una medida que relata la velocidad con que las cadenas pueden moverse entre sí. Tal atributo dependerá de la facilidad de rotación con respecto a los enlaces de la columna vertebral polimérica (backbones bonds); esto es, la flexibilidad de la cadena y el grado de enredamiento [210]. Además, proporciona información acerca de la consistencia de los materiales o el grado de degradación de los plásticos como resultado del proceso de moldeado. Las muestras degradadas tienen a fluir con mayor facilidad, debido a la reducción del peso molecular; sin embargo, podrían reflejar una reducción en sus propiedades físicas. Por otra parte, se debe considerar que en moléculas de gran peso molecular, donde se genera un fenómeno de entrecruzamiento, es evidenciada una mayor resistencia a fluir [211].

Peso molecular

Los polímeros sintéticos que usualmente son empleados en aplicaciones de envasado tienen pesos moleculares (MW) que pueden oscilar entre 50 y 200 *kDa*, los que coinciden con los requisitos en las etapas de procesamiento. El peso molecular tiene una influencia directa en las propiedades físicas del material. Por ejemplo, cuando aumenta el MW de un polímero, la **resistencia a la tracción y al impacto** sufren incrementos abruptos en su magnitud, para luego estabilizarse paulatinamente; por otra parte, la **viscosidad de fusión** tiende al alza gradualmente y después experimenta una aceleración brusca [47].

En relación con la síntesis de estas macromoléculas, difícilmente un polímero tiene asociado un único peso molecular, pues durante el proceso de polimerización se forman moléculas de tamaños diferentes. En consecuencia, se suelen emplear medidas para cuantificar la frecuencia de las cadenas poliméricas con diversas longitudes, tales como: distribución de pesos moleculares (MWD) y el índice de dispersión de polímeros (PDI). Así, una MWD amplia (dígase de una curva con gran desviación estándar) tiende a disminuir las ya mencionadas resistencia a la tracción y al impacto, puesto que las moléculas de menor tamaño actúan como agentes plastificantes y contribuyen a una mejoría en la procesabilidad [47].

Fuerzas intermoleculares

Estas fuerzas son las encargadas de mantener un nexo entre moléculas adyacentes, mediante la acción de interacciones que van desde fuerzas débiles de dispersión hasta atracciones electrostáticas dipolo-dipolo, dependiendo de la estructura química de cada polímero. La relevancia de esta propiedad radica en moléculas de naturaleza polimérica, pues estas se ca-

racterizan por estar constituidas de largas cadenas. En consecuencia, la presencia de fuerzas intermoleculares es significativa en cuanto a las características mecánicas, térmicas y reológicas [47], así como en otras propiedades atinentes a productos con aplicaciones de envasado.

Entrecruzamiento de cadenas

Este aspecto guarda relación con la capacidad que posee una cadena polimérica para enredarse o entrecruzarse con otra. Cuando el tamaño de las cadenas es pequeño, o bien, estas poseen una gran rigidez, resulta difícil conseguir un entrecruzamiento, pues la separación de las cadenas en solución/fusión se facilita. No obstante, para el caso contrario se observan dificultades, lo que da lugar a una alta viscosidad y adhesión del polímero [212].

Tal fenómeno se traduce en un incremento de la longitud del polímero, junto con mantener las cadenas unidas a bajas temperaturas; así, materiales con configuraciones complejas se vuelven resistentes y fuertes. Asimismo, cuando son alcanzadas altas temperaturas, las cadenas pueden deslizarse entre sí: dicho atributo permite que los materiales plásticos puedan ser moldeados, lo que se denomina comportamiento termoplástico [47].

Morfología del polímero

La disposición de las moléculas en polímeros está directamente relacionada con la morfología de estos, pues a partir de ella se da lugar a diferentes zonas con características distinguibles: regiones amorfas o cristalinas (véase Figura A.1). Existen diversos factores que influyen en la morfología del material, tales como composición química, condiciones de procesamiento, y la velocidad de enfriamiento de aquellos polímeros sometidos a un tratamiento en fundido. Con respecto a este último punto, la prolongación del tiempo de enfriamiento conlleva a que las cadenas poliméricas se alineen en un patrón cristalino.

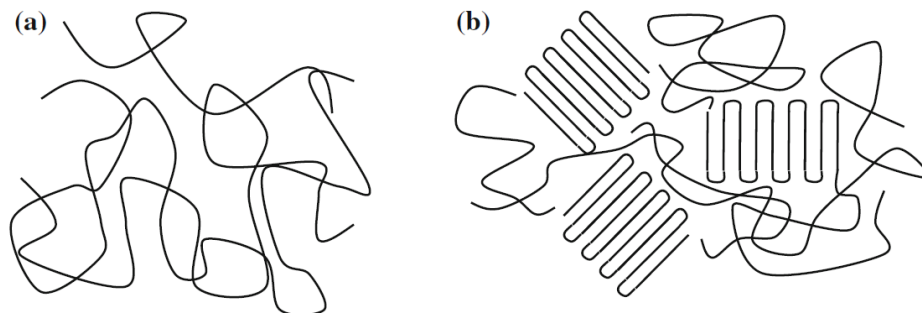


Figura A.1: Estructuras comunes en polímeros empleados en aplicaciones de envasado. Morfología (a) amorfa y (b) semi-cristalina [47]

Como fue mencionado con anterioridad, los polímeros sintéticos que son utilizados en materiales de envasado pueden presentar estructuras amorfas o semi-cristalinas. Ahora bien, debido a que estas últimas combinan la resistencia de las regiones cristalinas con la flexibilidad de las zonas amorfas, son deseables para la mayoría de las aplicaciones atinentes al envasado de alimentos. En la Tabla A.1 se presenta un resumen con las propiedades más relevantes atinentes a la morfología de un polímero.

Tabla A.1: *Propiedades de polímeros semi-cristalinos y amorfos [47]*

Morfología del polímero	
Semi-cristalino	Amorfo
Se observan regiones cristalinas y no cristalinas	Vítreo bajo la temperatura de transición; gomoso una vez superado tal valor térmico
Debido a su transmisión peculiar de la luz, el material está dotado de una apariencia opaca	Apariencia clara y con cualidades de transparencia
Temperatura de fundido específica o dentro de un rango de valores térmicos	No tiene temperatura de fusión
Productos fuertes y frágiles. Las propiedades de resistencia al impacto son reducidas en comparación con otros polímeros	Pueden ser bastante débiles o flexibles
Propiedades de barrera con un desempeño moderado/bueno	Propiedades de barrera con un bajo/moderado desempeño
Buen desempeño ante la acción de agentes químicos	Resistencia moderada a los agentes químicos

Orientación molecular

Dentro de las cualidades evidenciadas en polímeros semi-cristalinos, es posible notar que el estiramiento de las cadenas poliméricas por debajo de la temperatura de fusión, mas sobre la de transición vítrea, conlleva a un proceso denominado orientación molecular. Esta puede ser forzada en una forma uni-axial o bi-axial, entregando como resultado envases mono o bi-orientados. Así, la alineación de las cadenas poliméricas, así como la morfología del polímero, pueden potenciar las mejoras de las propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y de barrera [47]. Asimismo, la orientación molecular reduce el volumen libre fraccionario del polímero y la movilidad de las moléculas, induciendo a la cristalinidad en la matriz. En efecto, se genera una baja permeabilidad por parte de los solutos [213].

Tacticidad

Cuando se habla de las propiedades físicas de un polímero, no existe una dependencia única hacia el tipo de monómero que compone dicha macromolécula, sino también de la disposición estereoquímica de los átomos. Por ejemplo, en una cadena polimérica lineal asimétrica, los sustituyentes se pueden presentar en configuraciones ordenadas, o bien, estar completamente dispuestos en un formato aleatorio: el orden estérico es llamado tacticidad [214].

Si cada uno de los centros quirales posee una configuración idéntica, la disposición de los grupos funcionales se denomina isotáctica; cuando los polímeros evidencian un orden constante en los sustituyentes, mas presentan un nexo alternado con respecto al centro quiral

de la cadena principal, son llamados sindiotácticos; y aquellos con una disposición aleatoria son clasificados como atácticos [214] (el detalle de las diferentes configuraciones se muestra en la Figura A.2). Por otra parte, las propiedades físicas, tales como el rango de temperatura que da lugar a la fusión o transición vítrea, así como la solubilidad, dependen de la disposición de los sustituyentes que conforman las cadenas laterales del polímero, es decir, aquellas que no corresponden a la principal; es más, las cadenas sindiotácticas e isotácticas favorecen la cristalinidad [214–216].

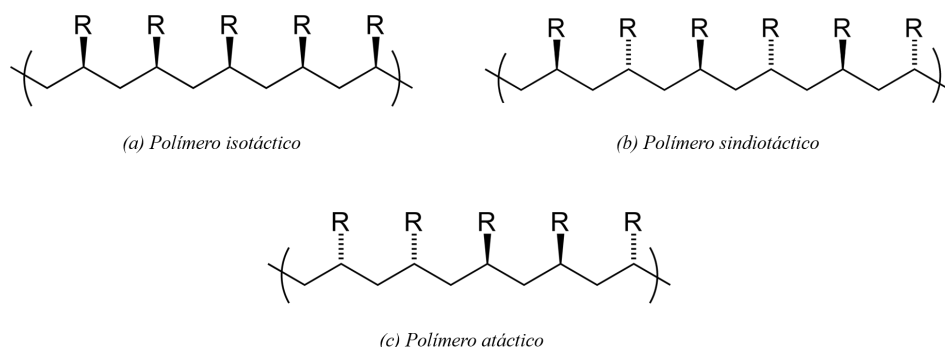


Figura A.2: Estructura de un polímero (a) isotáctico: sustituyentes en el mismo plano tridimensional; (b) sindiotáctico: sustituyentes alternados con respecto al átomo quiral; y (c) atáctico: sustituyentes distribuidos de manera aleatoria

Permeabilidad

Debido a las causas de pérdida y desperdicio de alimentos ya mencionadas en la Sección 1.1.1, las propiedades de barrera son fundamentales en aplicaciones de envasado, pues condicionan la permeabilidad del vapor de agua (relacionado directamente con la humedad), oxígeno, dióxido de carbono y diversos gases al interior del envase: tales atributos garantizan la vida útil y propician un ambiente idóneo al producto. Así, los polímeros destacan en este ámbito gracias a su gran desempeño en lo que respecta a dichas propiedades [217].

Propiedades ópticas

Además de las propiedades mecánicas y de barrera que requieren los polímeros empleados en el envasado de alimentos, también se debe considerar cualidades estéticas. Es así como la **transparencia** y el **brillo** constituyen un aspecto primordial según la funcionalidad del envase y la naturaleza del producto. Por ejemplo, cuando es necesario exhibir las características estéticas de un producto (siempre que este sea estable a la exposición de luz) se emplean contenedores transparentes [40]. En relación con lo anterior, los polímeros que son completamente amorfos tienen como característica principal su transparencia; en cambio, a medida que aumenta su grado de cristalinidad, es posible evidenciar un incremento en la opacidad del material [40]. Esto se respalda con el ordenamiento de las cadenas en una matriz semi-cristalina, pues la luz tiende a ser dispersada y, en consecuencia, la transmitancia disminuye.

Estabilidad química y térmica

En lo que respecta a las propiedades que deben presentar los materiales destinados a envasado de alimentos, es relevante conocer cómo estos se comportan ante la acción de diversos solventes o derivados químicos. Por ejemplo, algunos polímeros, tales como el polietileno, polipropileno (PP) y policloruro de vinilo (PVC) tienen una gran resistencia a ácidos y bases diluidas; sin embargo, su desempeño disminuye con la presencia de hidrocarburos aromáticos y halogenados [40]. Por otra parte, la conducta de los plásticos al momento de ser aplicada una variación de temperatura sobre ellos, es relevante en aplicaciones atinentes a la protección de los productos alimentarios, pues se requiere que las propiedades del envase se mantengan inalteradas. A raíz de lo anterior, es común el empleo de termoplásticos para los fines detallados con anterioridad, ya que estos materiales se vuelven flexibles o moldeables a temperaturas elevadas y se solidifican al enfriarse [218].

Anexo B

Pared celular bacteriana

B.1. El rol de la pared celular

Las paredes celulares bacterianas se caracterizan por otorgar fuerza, forma, rigidez y protección contra posibles rupturas osmóticas y deterioro mecánico causado por factores externos [202]. Además, de acuerdo con su estructura, componentes, y funcionalidad, la pared celular puede ser clasificada en dos categorías: **grampositiva** y **gramnegativa**. Por una parte, la primera está conformada por una amplia capa de peptidoglucano (PG) que posee un grosor de aproximadamente 20 - 50 nm, donde es posible hallar ácidos teicoicos unidos a ella (esto corresponde a un rasgo característico de grampositivas); en cambio, la segunda posee una estructura química más compleja que presenta una delgada capa de PG, además de una membrana externa que cubre la superficie de la pared celular (véase Figura B.1). La membrana externa de las bacterias gramnegativas brinda resistencia a compuestos hidrofóbicos, y posee un componente distintivo denominado lipopolisacárido. Este último incrementa la carga negativa de las membranas celulares y confiere integridad estructural a la bacteria [202, 203, 219].

Con respecto a la carga de las paredes celulares, la mayoría de las células bacterianas poseen una carga negativa global a pH neutro debido a la presencia ácidos teicoicos, que contienen componentes con una gran presencia de fosfatos, contribuyendo a la carga negativa de las paredes celulares bacterianas [203]. Por otra parte, las diferentes porciones de lípidos presentes en la pared celular bacteriana son responsables de la hidrofobicidad de la superficie. Este atributo se adquiere mediante la presencia de moléculas hidrofóbicas, tales como grupos aminos con cadenas laterales que no son afines con medios acuosos [58, 203].

B.2. La influencia del tipo de nanopartícula biocida

La forma en que interactúan las NPs con la membrana bacteriana no se limita a la estructura de la pared celular, sino que diversos factores pueden influir en la tolerancia de las bacterias ante la presencia de compuestos biocidas. Un ejemplo de lo anterior es el comportamiento evidenciado por las NPs de óxido de cobre (CuO), ya que una de las bacterias gramnegativas más estudiadas, como es el caso de *Escherichia coli*, es susceptible a dicho

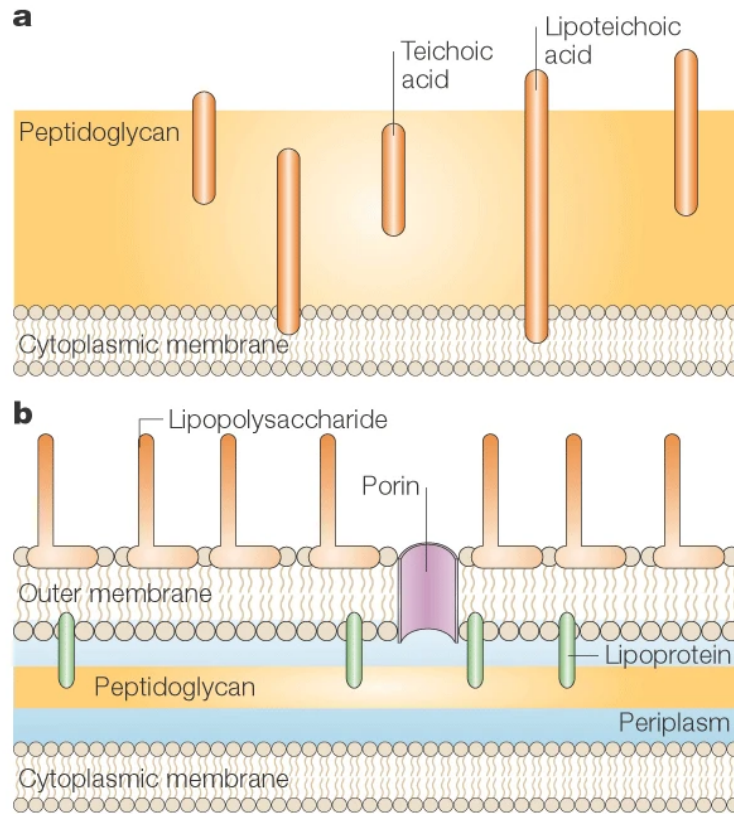


Figura B.1: (a) La pared celular de las bacterias grampositivas está conformada por una capa gruesa de PG y ácidos teicoicos que están unidos a ella. Además, los ácidos lipoteicoicos se extienden dentro de la membrana citoplasmática. (b) La pared celular de las bacterias gramnegativas se compone por una membrana externa unida por lipoproteínas a una capa delgada de PG. Este último se encuentra en el espacio periplásmico que se crea entre las membranas externa e interna. [219]

compuesto; en cambio, *Staphylococcus aureus* y *Bacillus subtilis*, que están dentro de la clasificación de grampositivas, son menos susceptibles frente a la misma NP. Asimismo, el efecto antibacteriano de las NPs de plata (Ag) registra mayor eficacia contra *E. coli* y *S. aureus*, en comparación con las NPS de Cu. Otro ejemplo lo constituyen las NPs de óxido de níquel (NiO) y óxido de zinc (ZnO), pues las bacterias *S. aureus* y *B. subtilis* son consideradas más susceptibles a tales compuestos con respecto a *E. coli* [220].

En cuanto a la morfología y topología de las NPs, es relevante tener en consideración que últimamente los métodos de esterilización mecánicos y físicos han sido foco de atención en la comunidad científica, debido a que sus vías de supresión bacteriana no están sujetas a sustancias químicas, sino que se asocian directamente con materiales sintéticos que imitan el comportamiento de organismos vivos naturales. En base a esto, se han reportado diversas nanoestructuras que manifiestan propiedades germicidas, tales como: nanoláminas, nanoagujas, nanopilares, entre otras [221]. La relevancia de este aspecto radica en que la topología superficial es uno de factores que desencadena la ruptura de la membrana una vez que es

alcanzado el límite elástico, es decir, el deceso de las células bacterianas es generado por el contacto y adsorción de la pared celular a las nanoestructuras [202, 221].

De esta forma, se confirma que no todas las NPs manifiestan el mismo efecto antimicrobiano hacia las bacterias. Por una parte, los mecanismos de acción dependen de las características de la pared celular bacteriana: grosor de la capa de peptidoglucano, carga eléctrica de la membrana, hidrofobicidad, presencia de agentes antioxidantes, naturaleza de los grupos funcionales que la componen, entre otras; mas también, existe una influencia que guarda relación con el tipo de NP y sus propiedades inherentes, pues la acción antibacteriana de cada agente depende de diferentes factores, tales como: topología, morfología, actividad fotocatalítica, generación de ROS, y fenómenos asociados a la difusión de sustancias en la nanoestructura [221]. Dicho esto, el desempeño en la actividad bactericida o bacteriostática de las NPs involucra una supeditación de los atributos intrínsecos que estas presenten, así como de la conformación estructural de las bacterias.

B.3. Otros mecanismos antimicrobianos

Liberación de iones

Las NPs poseen la capacidad de adherirse a las bacterias y, por consiguiente, liberar iones metálicos. En base a ello, se ha reportado que las NPs de Ag, que son parte de los cationes metálicos nobles, pueden unirse a los grupos tiol con el propósito de alterar directamente el funcionamiento de las enzimas. Asimismo, este elemento tiene la capacidad de comportarse como un aglutinante de ácidos nucleicos, generando así la desnaturalización del ADN y el impedimento de los procesos de replicación. Por otra parte, se han estudiado los factores que influyen en la disolución de las NPs de Ag, obteniéndose que esta depende del tamaño, forma y morfología superficial. Además, la alta eficiencia en la liberación de iones metálicos es fundamental para desencadenar el mecanismo de acción biocida; en efecto, se requieren altas concentraciones para alcanzar tal objetivo [61, 62, 222]. No obstante de lo detallado previamente, dada la toxicidad de algunos iones liberados y sus consecuencias para la salud humana, la concentración de dichas partículas debe limitarse a un rango adecuado [62].

Efectos fototermales

La muerte celular inducida por el efecto fototermal que manifiestan algunas NPs ha tenido gran relevancia en lo que respecta a la búsqueda de nuevos métodos antimicrobianos, pues, como fue mencionado con anterioridad, muchas bacterias patogénicas han adquirido resistencia en relación con la aplicación de antibióticos clínicamente aprobados [62, 129, 223]. Este fenómeno tiene como fundamento el calor generado por diversos nanomateriales ante la irradiación de luz con una baja densidad de potencia, donde la región cercana al infrarrojo (NIR, por sus siglas en inglés) es la predilecta para la desinfección fototermal, gracias a su capacidad de penetración en los tejidos biológicos [223]. Con respecto a la vía específica utilizada por las NPs para generar la inactivación de bacterias, es frecuente observar la lisis bacteriana fototérmica (PTBL), implicando el deterioro por hipertermia de los microorganismos mediante la acción sinérgica de agentes fotoabsorbentes y luz. En el proceso de PTBL tiene lugar la inserción de los nanoagentes fototérmicos en la zona de la infección: así, se focaliza selectivamente la bacteria. Posteriormente, sobre la muestra es irradiado un estímulo

de luz que posea una longitud de onda adecuada (750 - 2.500 nm), donde la NP lo absorbe y, por consiguiente, transfiere la energía recibida en forma de calor mediante la relajación no radiativa en el entorno circundante [224]. El efecto resultante se traduce en un detrimento irreversible de los componentes atinentes a las células bacterianas.

A modo de ejemplificación, dicho mecanismo antibacteriano se ha reportado en NPs de oro (Au), NPs de naturaleza magnética y NPs derivadas del carbono [225–227]. Dentro de estas últimas, es posible reconocer nanomateriales bidimensionales (2D), cuyo componente principal es el grafeno y, además, constituyen el grupo de agentes desinfectantes más utilizados [62]. Desde esta perspectiva, Qi *et al.* [228] demostró que la superficie supramolecular de grafeno térmicamente reducido (rGO), funcionalizada con carbohidratos mediante la decoración de las nanoláminas con ligandos de azúcar multivalentes, presentaba una gran eficiencia en la conversión de luz NIR a calor tras el proceso de irradiación, conllevando a la eliminación de bacterias.

B.4. Otros aspectos del disulfuro de molibdeno

En el presente apartado se introducen dos tópicos relevantes en lo que respecta al MoS₂: métodos de exfoliación alternativos y toxicidad de las partículas. El primero de ellos tiene como foco la obtención de monocapas (o en su defecto, un bajo número de estas), cuyas atributos resultantes tendrían influencia directa sobre las propiedades del compuesto en materia de envasado activo de alimentos y control de permeación; mientras que el segundo está relacionado directamente con los principios de seguridad alimentaria.

B.4.1. Métodos de exfoliación alternativos

A continuación, se presentan métodos de exfoliación que han sido empleados para la obtención de monocapas de MoS₂. Estos incluyen exfoliación mecánica, exfoliación por deposición química de vapores y exfoliación hidro/solvotermal. Cada uno de ellos se caracteriza por condiciones de operación específicas, además de tener ventajas y desventajas asociadas.

Exfoliación mecánica

La fabricación de materiales 2D a nivel de monocapa tuvo sus inicios con la exfoliación del *bulk* de grafito para la posterior obtención de grafeno; esto a través del método denominado *Scotch Tape* [94, 229]. Para el caso del MoS₂, una vez que la cinta adhesiva (sustrato de la técnica de exfoliación) es retirada del material *bulk*, algunas nanoláminas permanecen en ella debido a las fuerzas de Van der Waals presentes en el sustrato. Cuando el proceso es reproducido consecutivamente, se favorece la formación de escamas de MoS₂ con diversos tamaños, formas y número de capas [230].

Las ventajas del material obtenido mediante exfoliación mecánica recaen en sus cualidades de ser prístino, sin defectos y con un alto grado de limpieza. Tales aspectos propician las condiciones necesarias para su empleo en áreas de investigación fundamental, o bien, en aplicaciones que manifiesten dependencia con respecto al espesor de las nanoláminas [94, 231]. Dicho alcance fue estudiado por Magda *et al.* [232], obteniendo monocapas de MoS₂ con un tamaño que comprende el orden de centenares de micras, además de reportar la adhesión

del TMD en un sustrato de oro. Ahora bien, existe una problemática asociada con la falta de control en el tamaño de las nanohojas, así como en el número de capas resultante. Por lo tanto, debido al bajo rendimiento de este método, su producción a gran escala no es aplicable, reduciéndose a estudios en escala de laboratorio [233].

Exfoliación por deposición química de vapores

Este método es propicio para controlar los diferentes parámetros de síntesis que permiten la obtención de nanomateriales bidimensionales de gran calidad y con una alta pureza. Así también, es posible abordar aspectos relacionados con defectos, morfología y cristalinidad de *films* uniformes de espesor controlado, incluyendo la preparación de hetero-estructuras estratificadas sin contaminación interfacial [234]. La exfoliación por deposición química de vapores (CVD) implica procesos en los que tienen lugar diversas reacciones químicas por parte del vapor sobre el sustrato. En consecuencia, son generados *films* delgados a gran escala, en particular, estructuras irregulares de 2D-MoS₂. A fin de conseguir los resultados esperados, se desarrolla una capa de molibdeno en el sustrato, mientras un flujo de vapor con contenido de azufre es circulado sobre ella [230]. Con respecto a los precursores utilizados en el proceso, se cuenta con tres principales: (1) polvo de trióxido de molibdeno (MoO₃); (2) solución de tetratiomolibdato de amonio ((NH₄)₂MoS₄); y molibdeno elemental (Mo). Las desventajas incluyen el empleo de altas temperaturas (mayores a 300 °C), el uso de materiales precursores especializados y la toxicidad que presentan algunos de ellos [94].

Exfoliación hidro/solvotermal

En este método de exfoliación es empleado molibdato, cuya importancia radica en la reacción que genera en conjunto con el azufre o los grupos sulfuros que residen en equipos como autoclaves de acero inoxidable. Las condiciones propicias para desencadenar la serie de reacciones fisicoquímicas involucran una alta presión de operación, además de una temperatura cercana a los 200 °C en un largo intervalo de tiempo. Luego de tal proceso, el resultado consiste en la obtención de polvos de MoS₂ con formas que varían y un tamaño que puede ser controlado [94,230]. No obstante de lo anterior, con objeto de alcanzar una mayor pureza cristalina, el polvo obtenido es post-cocinado a través de un proceso de alta temperatura.

Con respecto a la diferencia entre una exfoliación hidro o solvotermal, en el primer caso el precursor suele ser acuoso, mientras que el segundo no se limita a tal medio. Por otra parte, dentro de los precursores más empleados para estos fines se encuentra el (NH₄)₂MoS₄: compuesto que se descompone para generar MoO₃ en un rango de temperatura que comprende los 120 - 360 °C, donde este último es transformado en MoS₂ [230].

B.4.2. Toxicidad de las partículas

Con respecto a la toxicidad de las NPs, a través un estudio llevado a cabo por Roy *et al.* [99] se evidenció que luego de haber testeado las nanoláminas de CS-MoS₂ en células de mamíferos, estas no causaron efectos tóxicos; es más, resultaron biocompatibles incluso en concentraciones que causaron la muerte completa de bacterias. Por consiguiente, se deduce que dichas NPs inorgánicas poseen una alta selectividad para generar daño a las células procarionotas en comparación con aquellas eucariotas. Una de las razones que podría explicar tal comportamiento es la estructura de la membrana y la composición de las células bacterianas

y de mamíferos. Las primeras están conformadas, principalmente, por moléculas fosfolípidas, tales como fosfatidilglicerol, fosfatidilserina o cardiolipina, que proveen de una carga negativa a la superficie de la membrana [235]. Para el caso de las células animales, se mantiene una carga neutra en el pH fisiológico como consecuencia de la presencia de moléculas zwitteriónicas. Algunos ejemplos son: colesterol, fosfatidiletanolamina, esfingmielina o fosfatidilcolina en su membrana [235]. Así, la carga negativa en las membranas de las células bacterianas podría resultar en interacciones más intensas con las nanoláminas catiónicas del CS-MoS₂, desencadenando la acción germicida.