



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

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIHIDROXIBUTIRATO CON DISULFURO DE MOLIBDENO PARA  
POTENCIALES APLICACIONES EN PACKAGING ACTIVO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

JORGE ESTEBAN MAUREIRA URRÁ

PROFESOR GUÍA:  
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
JUAN RAÚL QUIJADA ABARCA  
FRANCK JEAN CHRISTOPHE QUERO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Proyecto FONDECYT 1200093

SANTIAGO DE CHILE  
2022

## **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO CON DISULFURO DE MOLIBDENO PARA POTENCIALES APLICACIONES EN PACKAGING ACTIVO**

El creciente uso y producción de plásticos en el mundo ha traído graves consecuencias al medio ambiente, contaminando diversos ecosistemas. La principal industria de consumos de plásticos es el packaging. Sin embargo, su baja degradación es un problema. Se ha estudiado el uso de biopolímeros como posibles sustitutos. El polihidroxibutirato (PHB) ha sido uno de los principales focos debido a sus propiedades similares a los polímeros de mayor uso, pero con una fragilidad mayor. Mediante nanocompósitos se busca mejorar sus propiedades para su potencial uso en packaging activo, con el fin de alargar la vida de los alimentos. En este contexto, la adición de disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) como nanorelleno surge como una alternativa atractiva debido a su estructura laminar y uso en polímeros similares al PHB, como los polihidroxialcanoatos, donde se ha logrado mejorar sus propiedades mecánicas y de barrera .

Así, el  $\text{MoS}_2$  fue exfoliado en un medio ácido con asistencia de quitosano (CS), con el propósito de disminuir el tamaño de las partículas y obtener monocapas del compuesto inorgánico. Como resultado, la suspensión de nanoláminas de CS- $\text{MoS}_2$  se mantuvo estable en solución acuosa, pero una vez secada las nanoláminas se volvieron a agrupar. Por tanto, se modificó el método añadiendo un proceso de dispersión y secado en solvente, específicamente etanol. De esta forma, caracterizando por espectroscopia de RAMAN y difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron partículas con estructuras cercanas a las 7 capas. A continuación, estas partículas se mezclaron con PHB mediante mezclado en solución con cloroformo como solvente.

Los nanocompósitos preparados evidenciaron un leve aumento en las propiedades térmicas del PHB, aumentando en  $2^\circ\text{C}$  la temperatura de fusión y  $5^\circ\text{C}$  la temperatura en que se registró una disminución del 10 % y 50 % de masa en TGA para los compósitos con 1 % de nanopartículas. En contraposición, las propiedades mecánicas aumentaron significativamente, mejorando en un 100 % el módulo de Young y en un 25 % la deformación de rotura para cargas de 0,5 % de nanorelleno. En relación a las propiedades de barrera, la adición de nanoláminas disminuyó la rugosidad del material y aumentó el ángulo de contacto, para concentraciones de relleno iguales o inferiores a 0,5 % p/p, lo que se tradujo en un aumento del 67 % y 63 % de las propiedades de barrera al oxígeno y vapor de agua respectivamente. La adición de  $\text{MoS}_2$  aumentó la biodegradabilidad del PHB, producto de la interacción con su estructura, a 2 meses para la mayoría de las cargas estudiadas. Finalmente, las nanopartículas añadieron actividad antibacteriana al polímero, reduciendo la cantidad de bacterias presentes en un 95 % a las 24 horas para cargas de  $\text{MoS}_2$  del 0,5 %. Así, se puede concluir que los nanocompósitos de PHB/ $\text{MoS}_2$  pueden ser potencialmente utilizados como material en packaging activo.

*A mis padres, tatas y hermano*

# Agradecimientos

Me cuesta creer que llegué al punto de estar escribiendo estas palabras, ha sido un camino largo y difícil, pero sobretodo acogedor, de mucha superación y esfuerzo. Doy gracias de todo lo que aprendí, de las personas que conocí.

A mi profesor guía, Humberto Palza, por su constante preocupación, por sus consejos y, sobretodo, por su apoyo en momentos que sentía que todo se iba abajo, a pesar que no él no lo supiera, sus frases: vamos bien, aún hay tiempo, no te preocupes fueron de mucha ayuda en el desarrollo de este trabajo. A Juan Benavides, alias juanito, por su ayuda en todos los ensayos y cosas relacionadas al laboratorio. A Felipe Olate, por sus consejos y ayuda en todo lo que le pregunté. A Rodrigo, por la buena onda, las largas conversaciones de videojuegos y series, por sus consejos y apoyo. A Pedro, gracias por tu amistad y apoyo en todo este proceso de la tesis y la carrera. A Nicolás, por todas esas conversaciones que me ayudaban a pasar los tiempos muertos, en este corto periodo de tiempo puedo decir que te considero un amigo. A mis compañeros de laboratorio: Francisco, Francesca, Laritza, Remilson, Loreto, Cristóbal y Jorge por esos coffee break eternos y apoyo en todo este proceso. A todos y cada uno muchas gracias por despertar ese bichito en mí por el mundo de la investigación.

A Diego y Danilo, mis amigos más cercanos en la carrera, gracias por tantos momentos que pasamos, las conversaciones sin sentido, los trasnoches haciendo informes, las horas de estudio, gracias por su amistad. A Cristóbal, mi mejor amigo de toda la vida, gracias por estar siempre, por darme tu amistad, por todos los momentos que hemos vivido y que espero sean muchos más. A Carina, gracias por tu apoyo incondicional a lo largo de la carrera, sin ti esto no sería lo mismo, fuiste el pilar que necesité cuando sentía que todo se iba abajo.

A mis padres, Claudia y Marcos, gracias por amarme, por educarme, apoyarme y por darme los valores que me convirtieron en la persona que soy hoy, espero que estén orgullosos. Sobretodo gracias mamá, se que pasamos muchas cosas, no fue un camino fácil, pero quiero que sepas que te amo y agradezco todo lo que has hecho por mí. A mi hermano, Álvaro o Alvarín como me gusta decirte, gracias por estar siempre y ser un gran hermano, gracias por nacer y permitirme verte crecer y convertirte en la excelente persona que eres y sé que seguirás siendo. A mis tatas, Elvira y Héctor, por amarme, por su apoyo y por ser unos segundos padres para mí. A mi tía, Cecilia, gracias por todos estos años que viví en tu casa, por ayudarme y apoyarme en todo mi tiempo en la universidad, fuiste y eres como mi tercera madre. A toda mi familia, por su apoyo incondicional y cariño, los amo.

Finalmente, me quiero agradecer a mí, por nunca rendirme, por creer en mí. Gracias por vivir, espero que este texto sea una prueba que aquí estuve, estoy y estaré.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes Generales . . . . .	1
<b>2. Estado del arte</b>	<b>2</b>
2.1. Packaging . . . . .	2
2.1.1. Packaging activo . . . . .	2
2.1.2. Packaging inteligente . . . . .	3
2.1.3. Materiales utilizados . . . . .	4
2.2. Biopolímeros . . . . .	6
2.2.1. Polihidroxibutirato . . . . .	7
2.2.1.1. Propiedades mecánicas . . . . .	8
2.2.1.2. Propiedades de barrera . . . . .	9
2.3. Nanocompuestos poliméricos . . . . .	10
2.3.1. Preparación . . . . .	12
2.4. Disulfuro de molibdeno . . . . .	13
2.4.1. Exfoliación . . . . .	15
2.5. Antecedentes bibliográficos . . . . .	16
2.5.1. Exfoliación MoS <sub>2</sub> . . . . .	16
2.5.2. Nanocompuestos con matriz polimérica de PHB . . . . .	20
2.5.3. Nanocompuestos con relleno de MoS <sub>2</sub> . . . . .	25
<b>3. Objetivos</b>	<b>29</b>
3.1. Objetivo general . . . . .	29
3.2. Objetivos específicos . . . . .	29
<b>4. Metodología</b>	<b>30</b>
4.1. Materiales . . . . .	30
4.2. Exfoliación de MoS <sub>2</sub> . . . . .	30
4.3. Caracterización nanopartículas . . . . .	31
4.4. Preparación de nanocompuestos PHB/MoS <sub>2</sub> . . . . .	31
4.5. Caracterización nanocompuestos . . . . .	31
4.5.1. Análisis espectrométrico y microscópico . . . . .	31
4.5.2. Propiedades mecánicas . . . . .	32
4.5.3. Propiedades térmicas . . . . .	32
4.5.4. Permeabilidad al vapor de agua . . . . .	33
4.5.5. Permeabilidad al oxígeno . . . . .	33
4.5.6. Ángulo de contacto . . . . .	33
4.5.7. Análisis de biodegradabilidad . . . . .	34

4.5.8. Actividad antibacteriana . . . . .	34
<b>5. Resultados y discusiones</b>	<b>35</b>
5.1. Exfoliación MoS <sub>2</sub> . . . . .	35
5.2. Caracterización de nanocompuestos PHB/MoS <sub>2</sub> . . . . .	42
5.2.1. Dispersión . . . . .	42
5.2.2. Propiedades térmicas . . . . .	46
5.2.3. Propiedades mecánicas . . . . .	49
5.2.4. Propiedades de barrera . . . . .	51
5.2.4.1. Rugosidad . . . . .	51
5.2.4.2. Ángulo de contacto . . . . .	53
5.2.5. Permeabilidad al Oxígeno y Vapor de agua . . . . .	54
5.3. Biodegradabilidad . . . . .	55
5.4. Actividad antimicrobiana . . . . .	57
<b>6. Conclusiones</b>	<b>60</b>
<b>7. Nomenclatura</b>	<b>62</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>63</b>
<b>Anexo</b>	<b>70</b>

# Índice de Tablas

2.1.	Propiedades mecánicas de PHB . . . . .	9
2.2.	Propiedades de barrera de PHB . . . . .	10
5.1.	Resultados del cálculo de espesor promedio de cristalitos y número de láminas.	41
5.2.	Resultados de ensayos DSC para los nanocompuestos en los ciclos de primer calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento . . . . .	48
5.3.	Temperatura de muestras a distintos porcentajes de degradación en atmósfera inerte . . . . .	49
5.4.	Temperatura de muestras a distintos porcentajes de degradación en atmósfera oxidante . . . . .	49

# Índice de Ilustraciones

2.1.	Esquematización del proceso mediante las moléculas son absorbidas o emitidas en un sistema de packaging activo [15] . . . . .	3
2.2.	Sensor de frescura y condición del producto asociado a (1) código de barras y (2) código QR [19] . . . . .	4
2.3.	Materiales asociados al mercado global de packaging [21] . . . . .	5
2.4.	Demanda de plásticos según tipo de resina en Europa [22] . . . . .	6
2.5.	Estructura química del PHB [28] . . . . .	7
2.6.	Ejemplo de curva ensayo de tracción . . . . .	8
2.7.	Proceso de permeación de fluidos en un material [32] . . . . .	9
2.8.	Esquema tipos de nanocompósitos . . . . .	11
2.9.	Diagrama de efecto de nanopartículas en propiedades de barrera del polímero. a) camino en la difusión del fluido en un polímero y b) camino en la difusión del fluido en un nanocompósito [38] . . . . .	12
2.10.	Esquema de estructura capas de 2H-MoS <sub>2</sub> : (a) vista superficial, (b) vista lateral, (c) vista de 4 celdas, donde las circunferencias amarillas corresponden a los átomos de Mo y las azules al S [10] . . . . .	14
2.11.	Diagrama esquemático del mecanismo de esterilización foto-inducido del MoS <sub>2</sub> [41] . . . . .	15
2.12.	Patrón DRX para MoS <sub>2</sub> exfoliado en agua [45] . . . . .	17
2.13.	Espectro de Raman para MoS <sub>2</sub> exfoliado en agua [45] . . . . .	17
2.14.	Diagrama del efecto de la sonicación en un compuesto laminar [46] . . . . .	18
2.15.	Espectro de absorción de UV-VIS de MoS <sub>2</sub> exfoliado [47] . . . . .	18
2.16.	Estabilidad de MoS <sub>2</sub> en DMF [47] . . . . .	19
2.17.	Concentraciones de dicalcogenuros de transición en coloides con diversos solventes [46]. . . . .	19
2.18.	a) Dispersión estabilizada de MoS <sub>2</sub> en solución ácida de CS. b) Imagen TEM de láminas de MoS <sub>2</sub> disueltas en solución ácida de CS [49]. . . . .	20
2.19.	a) Ángulo de contacto medido para nanocompósitos de PHB/Gr y b) Permeabilidad medida para nanocompósitos de PHB/Gr [6]. . . . .	21
2.20.	TGA nanocompósitos de PHB/Gr en ambiente inerte [6] . . . . .	22
2.21.	Curvas de tracción deformación para films de PHB/Gr [6] . . . . .	23
2.22.	Resultados ensayo de biodegradación [52] . . . . .	24
2.23.	Resultados TGA en ambiente de nitrógeno [57] . . . . .	26
2.24.	Resultados ensayo E. Colli PHA/Ch-MoS <sub>2</sub> [34] . . . . .	26
2.25.	Resultados ensayo MRSA PHA/Ch-MoS <sub>2</sub> [34] . . . . .	27
2.26.	Resultados propiedades mecánicas PVA/MoS <sub>2</sub> [59] . . . . .	27
2.27.	Permeabilidad de compósitos de PVA/MoS <sub>2</sub> [59] . . . . .	28
5.1.	Espectro UV-VIS MoS <sub>2</sub> sobrenadante 1 <sup>ra</sup> centrifugación y bulk . . . . .	36

5.2.	Espectro UV-VIS MoS <sub>2</sub> exfoliado y dispersado en medio ácido . . . . .	36
5.3.	Espectro UV-VIS MoS <sub>2</sub> exfoliado con nuevo método y dispersado en medio ácido	37
5.4.	Imágenes de MoS <sub>2</sub> en (1) <i>bulk</i> , (2) exfoliado por método original y (3) exfoliado por nuevo método dispersos en agua destilada para a) tiempo inicial, b) 7 días transcurridos y c) 21 días transcurridos . . . . .	38
5.5.	Espectro RAMAN de partículas de MoS <sub>2</sub> en <i>bulk</i> , exfoliadas por el método original (1) y por el método nuevo (2). . . . .	39
5.6.	Espectros de difracción de rayos X para MoS <sub>2</sub> en <i>bulk</i> , exfoliado por método original (1) y por nuevo método (2). . . . .	40
5.7.	(c) MoS <sub>2</sub> exfoliado nuevo método . . . . .	41
5.8.	Imágenes obtenidas por microscopía óptica en aumento X20 para nanocompuestos de PHB/MoS <sub>2</sub> al a) 0,3 %, b) 0,5 %, c) 1 % y d) 3 % y e) PHB prístino. . .	43
5.9.	Aproximaciones obtenidos por análisis de microscopía óptica . . . . .	44
5.10.	Espectroscopia RAMAN para los distintos films de nanocompuestos y MoS <sub>2</sub> en <i>bulk</i> . . . . .	45
5.11.	Espectros de difracción de rayos X para los nanocompuestos con diferentes porcentajes de carga en comparación a los espectros de PHB y MoS <sub>2</sub> en <i>bulk</i> . . . .	46
5.12.	Resultados DSC para nanocompuestos PHB/MoS <sub>2</sub> comparados con PHB prístino.	47
5.13.	Curvas de TGA para nanocompuestos de PHB/MoS <sub>2</sub> a distintas concentraciones.	48
5.14.	Resultados ensayos de tracción-deformación para nanocompuestos PHB/MoS <sub>2</sub> comparados con PHB prístino. . . . .	50
5.15.	Topografía superficial de las muestras de nanocompuestos estudiadas . . . . .	51
5.16.	Rugosidad de nanocompuestos comparados con PHB . . . . .	52
5.17.	Resultados valores estadísticos de rugosidad . . . . .	52
5.18.	Ángulo de contacto en la superficie de los nanocompuestos de PHB/MoS <sub>2</sub> y PHB	53
5.19.	Resultados ensayos de permeabilidad . . . . .	54
5.20.	Pérdida de masa de los films de nanocompuestos en comparación al PHB prístino	55
5.21.	Estado de las muestras durante el ensayo de biodegradación . . . . .	56
5.22.	Resultados ensayos de actividad antibacteriana para compósitos de PHB/MoS <sub>2</sub> a distintas concentraciones frente a bacteria <i>Salmonella Typhi</i> . . . . .	57
5.23.	Resultados ensayos de actividad antibacteriana para compósitos de PHB/MoS <sub>2</sub> a distintas concentraciones frente a bacteria <i>Listeria Monocytogenes</i> . . . . .	58

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes Generales

La producción de plásticos en los últimos años ha alcanzado valores cercanos a los 450 millones de toneladas y su importancia en las diversas industrias implica que seguirá en aumento [1]. Uno de los rubros más importantes y donde mayor impacto tiene su uso es en packaging, debido a sus excelentes propiedades y bajo costo de producción [2]. Por su baja degradación y tiempo de uso, la mayoría de estos terminan como residuo contaminando diversos ecosistemas [3]. En promedio una botella de plástico demora 500 años en degradarse totalmente, por tanto, el impacto de estos materiales en el medioambiente ha generado gran preocupación e interés en el mundo [4]. Con el fin de subsanar el problema medioambiental que genera su uso, se ha enfocado el estudio en los biopolímeros, plásticos con propiedades similares a los de origen petroquímico, pero que poseen mejores capacidades biodegradables [5]. Uno de los más estudiados y prometedores es el polihidroxibutirato (PHB), biopolímero de origen bacteriano con propiedades muy similares al polipropileno (PP) y poliestireno (PS), polímeros muy utilizados en la industria del packaging. [2] [6].

En la actualidad, dentro del rubro de envasado, una de las líneas de mayor investigación y desarrollo corresponde al uso de los polímeros en packaging activo, que se define como recipientes donde se han incluido deliberadamente componentes en el material de embalaje para mejorar el rendimiento del sistema y alargar la conservación del producto [7]. Así, la motivación del estudio es mejorar las propiedades del PHB y evaluar su potencial uso en packaging activo como reemplazo de polímeros convencionales. Con este fin se pone especial énfasis en las propiedades antibacterianas y de barrera al aire y vapor de agua [8]. En este contexto, se plantea la mejora de las propiedades del polímero mediante la creación de nanocompuestos poliméricos, que constan de la adición de compuestos orgánicos o inorgánicos en la matriz del plástico.

Dentro de los rellenos más estudiados en los nanocompuestos se encuentra el grafeno, producto de sus grandes propiedades mecánicas. Estudios previos entre este y el PHB han demostrado una gran compatibilidad [6] [9]. Desde el descubrimiento del grafeno se ha despertado un gran interés en compuestos similares, donde destaca el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) con propiedades muy similares a este. En nanocompuestos su uso ha mejorado las propiedades de los polímeros, presentando gran compatibilidad con biopolímeros, lo que lo sitúa como una gran opción para viabilizarlos frente a los plásticos tradicionales [10].

# Capítulo 2

## Estado del arte

### 2.1. Packaging

Packaging es una palabra del idioma inglés que puede ser traducida como empaque o embalaje y en términos generales se entiende como el conjunto de materiales y sistemas que envuelven uno o varios productos. Sus principales labores se dividen en funcionales o de conservación y comunicacionales, la primera asociadas a proteger el producto en la venta, transporte, manipulación y distribución, mientras que la segunda se enfoca en el etiquetado, como fecha de fabricación, composición o expiración. En general el packaging se puede dividir en 3 grandes tipos:

- **Primario:** Relacionado a todo envase o recipiente diseñado para constituir en la venta una unidad del producto. Es, por tanto, la envoltura que protege, sostiene y conserva el bien de consumo.
- **Secundario:** Todo embalaje pensado para servir como agrupación de unidades de venta de envases primarios, tanto si se considera en la venta o si es solo para reposición.
- **Terciario:** Asociado a soporte y mantención de agrupaciones de envases secundarios en el proceso involucrado en el transporte y almacenamiento entre la fabrica y el consumidor final. El ejemplo más común es el paletizado [11].

En general el packaging es un eje principal de todas las industrias, sin embargo, donde ocupa un lugar central es en la industria alimenticia, pues la conservación y estado de los alimentos depende en gran medida del tipo y estado del embalaje. Por ejemplo, dejar pan o cualquier producto de panadería en un cuarto al descubierto acorta su tiempo de consumo en 3 a 5 días, sin contar la pérdida de la frescura y el deterioro en la textura y sabor, provocados por cambios físicos y químicos, o la aparición de moho y el crecimiento de bacterias [12]. Así, los sistemas de packaging de alimentos han sido diseñados para proporcionar una barrera para estos contra la contaminación y el entorno con el fin de aumentar su tiempo de conservación [13]. El avance en estos sistemas de envasado ha permitido la mejora en el desarrollo de 2 tipos de packaging: activo e inteligente.

#### 2.1.1. Packaging activo

El packaging activo se define como un envasado en que se han incluido intencionalmente constituyentes o componentes secundarios en el material de envasado o sobre este con el fin

de mejorar el rendimiento del sistema de embalaje [8]. Dicho de otra manera, es un tipo de packaging enfocado a la industria alimentaria diseñado para mejorar la interacción entre los alimentos y el material de envasado, para mantener o prolongar su vida útil al mismo tiempo que garantizar su calidad, seguridad e integridad [14].

Los principales sistemas utilizados en el packaging activo en la actualidad se relacionan con inhibidores de oxígeno, de absorción de etileno, de absorción o emisión de  $\text{CO}_2$ , además del control de humedad y de las propiedades antimicrobianas. El primero para evitar la proliferación de bacterias aeróbicas que contaminen el alimento, el segundo pues corresponde a una hormona presente en las frutas que estimula su crecimiento y, por consiguiente, su maduración, el tercero y cuarto producto de la posibilidad de cambiar la textura, apariencia y actividad microbiana de los alimentos y el quinto para eliminar las bacterias, virus u hongos que puedan existir en el producto y que terminen afectando la salud de las personas [13].

En este contexto los sistemas de envasado activo pueden clasificarse en dos tipos, envases absorbedores y emisores. Los primeros remueven componentes no deseados del alimento o su ambiente, como lo son la humedad, dióxido de carbono, oxígeno, etileno y los olores, mientras que los segundos agregan componentes al alimento o al ambiente de este, como son los compuestos antimicrobiales, dióxido de carbono, antioxidantes, y etanol [15]. En Figura 2.1 se aprecia el funcionamiento de estos tipos de envases.

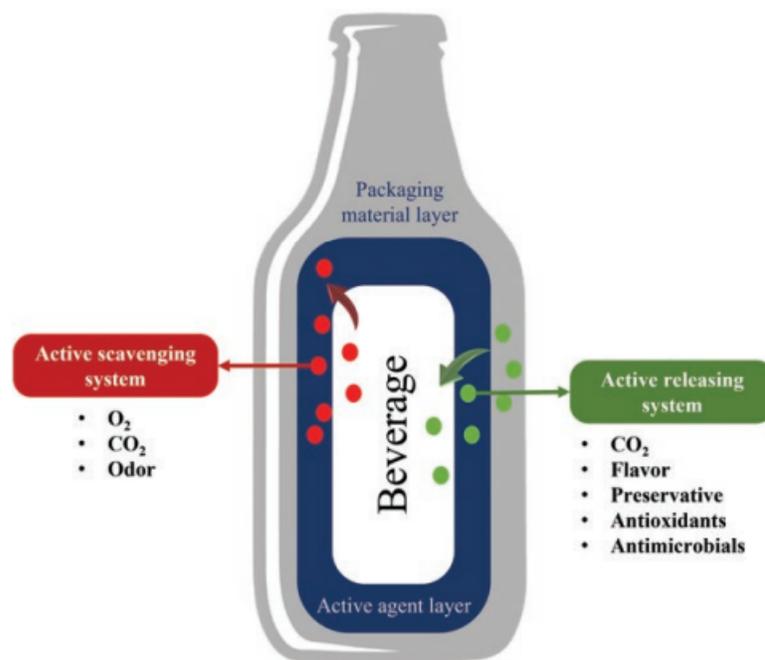


Figura 2.1: Esquemización del proceso mediante las moléculas son absorbidas o emitidas en un sistema de packaging activo [15]

### 2.1.2. Packaging inteligente

El smart packaging o también conocido como packaging inteligente hace referencia a un tipo de envasado al que se le añadieron sensores o rastreadores con el fin de transmitir infor-

mación sobre la calidad de los productos, en este caso alimentos, y ayudar a tomar decisiones para aumentar su seguridad, calidad, conservación y apariencia [16]. Los sensores utilizados en este tipo de packaging son capaces de medir cambios en variables físicas, químicas o biológicas. En la mayoría de los casos se implementan en el etiquetado de los envases o impresos en los alimentos para advertir al consumidor sobre el estado del producto [17].

Los sensores o indicadores más comunes son de temperatura o tiempo, humedad, frescura, oxígeno, pH y microorganismos o químicos específicos como sulfuro de hidrógeno [18]. En otro aspecto de este tipo de embalaje, se encuentran los identificadores inteligentes usados en films, etiquetas o códigos de barra, cuya función es dar una aplicación directa a los sensores descritos anteriormente. Un ejemplo de esto se aprecia en Figura 2.2 (1), donde dependiendo del tiempo y la conservación de la lechuga desaparece el código de barras o en Figura 2.2 (2), donde mediante un código QR, que cambia de color al cambiar las condiciones del producto, al ser escaneado por un dispositivo inteligente se obtiene información de su estado de conservación para saber si es apto o no para el consumo.

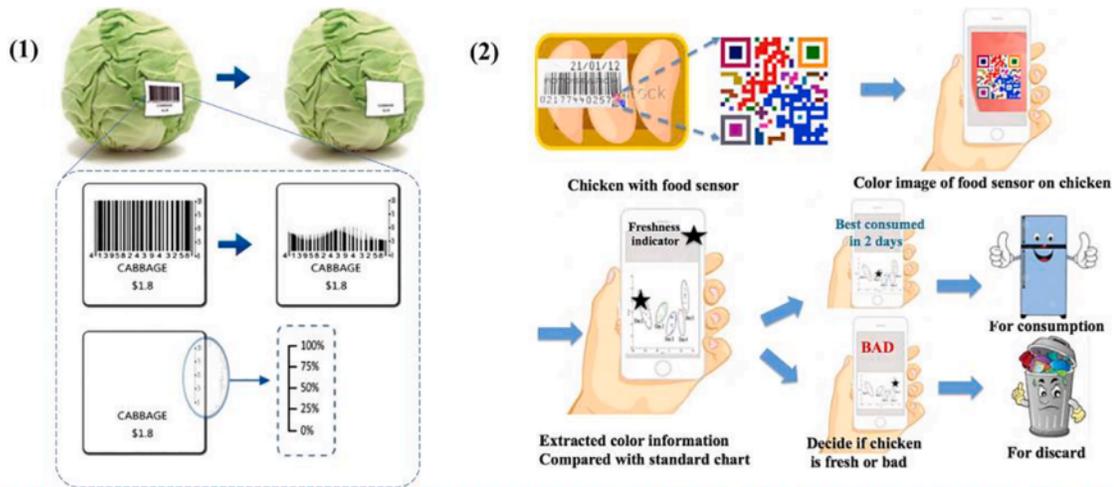


Figura 2.2: Sensor de frescura y condición del producto asociado a (1) código de barras y (2) código QR [19]

Todas estas aplicaciones y propiedades asociadas al packaging activo e inteligente dependen fuertemente del tipo de material usado en el envase y la compatibilidad de los sensores o compuestos con estos, por tanto, es de vital importancia para un correcto empaque la selección del material adecuado para el producto.

### 2.1.3. Materiales utilizados

Para que un material sea considerado en packaging, específicamente en alimentos, debe cumplir o poseer una serie de propiedades. En primer lugar los materiales deben ser producidos a partir de materias primas que no presenten un problema para la salud de las personas, por ejemplo, para evitar algún tipo de filtración de químicos tóxicos del envase al producto. En segundo lugar, los materiales deben poseer propiedades mecánicas adecuadas para la aplicación específica como módulo de Young, alargamiento a la rotura o flexibilidad. En tercer lugar deben contar con propiedades de barrera adecuadas para restringir o dificultar el paso

de fluidos como oxígeno, agua o vapor de agua. En cuarto lugar deben poseer resistencia a las condiciones ambientales como luz, humedad o temperatura con el propósito de mantener su integridad [20].

En la actualidad los principales materiales utilizados en embalaje son el vidrio, el papel o cartón, metal y plásticos. En figura 2.3 se presenta el porcentaje de uso de estos materiales en el año 2018 en la industria del packaging, donde cabe destacar que el ítem envases flexibles hace referencia a polímeros flexibles, por tanto en la industria del packaging el principal tipo de material corresponde a los plásticos con aproximadamente un 41 % del total de los envases. Además, se espera que en los próximos años su uso siga en aumento.

**MERCADO MUNDIAL DE PACKAGING  
POR MATERIALES 2018**

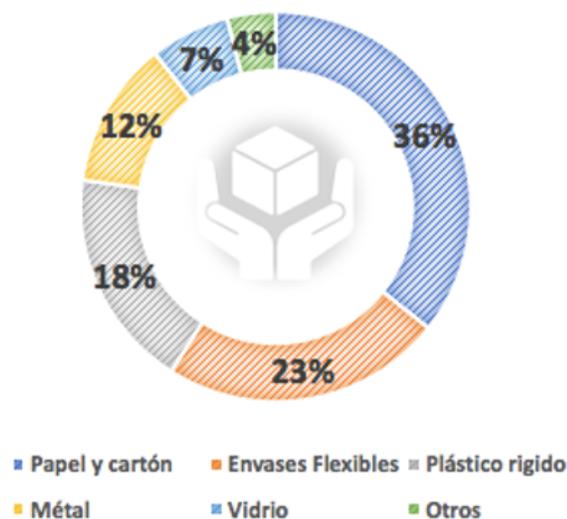


Figura 2.3: Materiales asociados al mercado global de packaging [21]

Para el packaging de alimentos, los principales materiales utilizados corresponden al cartón, vidrio aluminio y sobretodo a los plásticos. El mayor uso de los polímeros en el envasado de alimentos se debe a sus buenas propiedades mecánicas y de barrera y a su bajo precio y densidad. Por ejemplo, los envases de bebestibles que anteriormente eran envasados en botellas de vidrio, en la actualidad se envasan en plásticos por la reducción del peso de cada unidad, lo que facilita su transporte para el proveedor y el consumidor. Como se puede apreciar en gráfico de la Figura 2.4 los polímeros de mayor uso corresponden al polipropileno (PP) y polietileno de baja densidad (LDPE) con aproximadamente 10 y 9 millones de toneladas respectivamente.

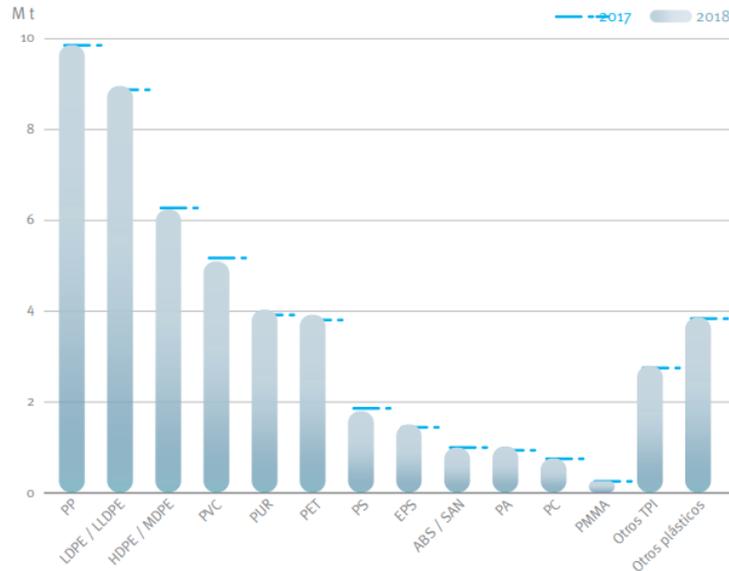


Figura 2.4: Demanda de plásticos según tipo de resina en Europa [22]

A pesar del gran impacto y beneficios que ha traído el uso de estos materiales para la industria del packaging, su baja biodegradabilidad ha causado un gran impacto al planeta, encontrando plásticos de distintos tamaños en diferentes ecosistemas, como el marino o de agua dulce, y en sedimentos, suelos, polvo y aire lo que ha afectado a la flora y fauna de estos. Incluso se han llegado a encontrar microplásticos en carne de animales consumida por las personas. Actualmente, los plásticos son considerados como uno de los cambios antropogénicos más extendidos y duraderos en la biosfera [23].

Producto de su uso, se ha puesto mucho énfasis en el estudio de distintos tipos de polímeros para disminuir la dependencia de polímeros basados en petróleo y, así, disminuir el impacto medioambiental que generan. En este contexto, se ha considerado como una gran alternativa el uso de biopolímeros como producto sustituto debido a sus propiedades similares a los plásticos convencionales, pero con una naturaleza biodegradable, es decir, producto de la acción de agentes biológicos, como bacterias y hongos, pierden sus propiedades originales y las moléculas que lo componen se degradan a formas más simples mejorando el compostaje y contaminando en menor medida que los polímeros convencionales.

## 2.2. Biopolímeros

Un polímero es una macromolécula formada por la repetición del mismo o diferentes monómeros unidos por enlaces covalentes en forma de cadenas [24]. Estos pueden ser clasificados, según su origen, en naturales o sintéticos. Por un lado, si un monómero es producido de manera sintética en laboratorios y no se encuentra en la naturaleza, entonces el polímero resultante es clasificado como sintético. Por otro lado, si la unidad repetitiva es de origen natural, la macromolécula resultante, ya sea encontrada en la naturaleza o producida de manera sintética, se clasifica como natural o también denominada como biopolímero [25].

Por su parte los biopolímeros se clasifican de 3 maneras [26]:

- Biopolímeros extraídos de biomasa como de plantas o procesado por animales, ejemplos de este tipo de polímeros son los polisacáridos y proteínas de origen animal.
- Polímeros sintetizados de manera artificial a partir de monómeros naturales, por ejemplo el PLA y Bio-PET
- Polímeros producidos por microorganismos, como bacterias, un ejemplo son los Polihidroxialcanoatos y la celulosa de origen bacteriano.

Dentro de la industria del packaging, los biopolímeros más estudiados han sido el ácido poliláctico (PLA), el ácido poliglicólico (PGA), y el polihidroxibutirato (PHB). Particularmente este último ha resaltado por sobre el resto producto de su naturaleza completamente biodegradable, no tóxica y altamente cristalina, además de poseer propiedades físicas muy similares al PP y PS [6].

### 2.2.1. Polihidroxibutirato

El polihidroxibutirato (PHB) es un biopolímero perteneciente a la familia de los polihidroxialcanoatos (PHA), termoplásticos perteneciente a la clase de los poliésteres siendo producido por gran variedad de bacterias como medio de asimilación de fuentes de carbono, a partir de glucosa o almidón, y es utilizado como una forma de almacenamiento de energía. Presenta una alta cristalinidad con valores entre 55 % y 80 %, sin embargo, dentro de las bacterias este se encuentra en estado amorfo en forma de granos insolubles. Posee una estructura isotáctica, es decir todos los sustituyentes se encuentran al mismo lado de la cadena, y un peso molecular que oscila entre magnitudes de  $10^4$  y  $10^6$  g/mol con una polidispersidad de 2. En promedio el PHB presenta una temperatura de transición vítrea de  $4^{\circ}\text{C}$ , una temperatura de fusión cercana a los  $180^{\circ}\text{C}$  y se degrada térmicamente aproximadamente a los  $270^{\circ}\text{C}$ . En Figura 2.5 se aprecia la estructura química del biopolímero y su monómero donde se destaca la presencia del grupo ester [6][27].

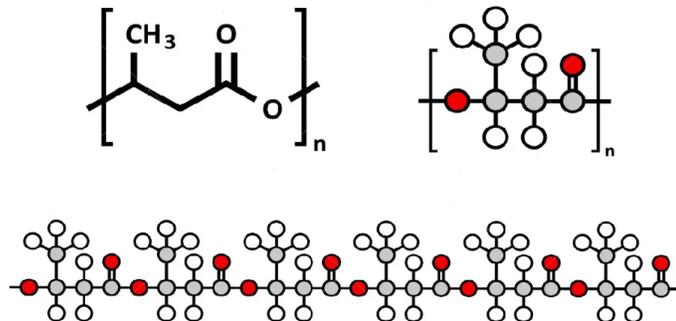


Figura 2.5: Estructura química del PHB [28]

Una de sus principales características es la biodegradabilidad, que se debe a la degradación de films del polímero por diversos microorganismos, los que incluyen bacterias, hongos y algas. Estos al entrar en contacto con el biopolímero secretan enzimas que rompen las cadenas poliméricas, disminuyendo el peso molecular de este y facilitando su absorción. El tiempo aproximado de degradación de films de PHB oscila entre 1 y 3 meses [29].

### 2.2.1.1. Propiedades mecánicas

En el ámbito de packaging las propiedades mecánicas son de suma importancia, pues impactan directamente en la calidad del envase y la conservación del producto o alimento. Dentro de estas las de mayor relevancia corresponden al módulo de Young, que indica la rigidez de un material frente a un esfuerzo, y la deformación a la rotura, que se representa en la máxima deformación o estiramiento antes de romperse. [30]

Para la medición de las propiedades mecánicas se utiliza un ensayo de tracción o también conocido como esfuerzo-deformación, que consiste en someter probetas del polímeros a un esfuerzo que lo deforme hasta su posterior ruptura. En Figura 2.6 se aprecia un ejemplo del gráfico resultante del ensayo del cual se pueden obtener los valores de módulo de Young y esfuerzo de tracción de un material [31].

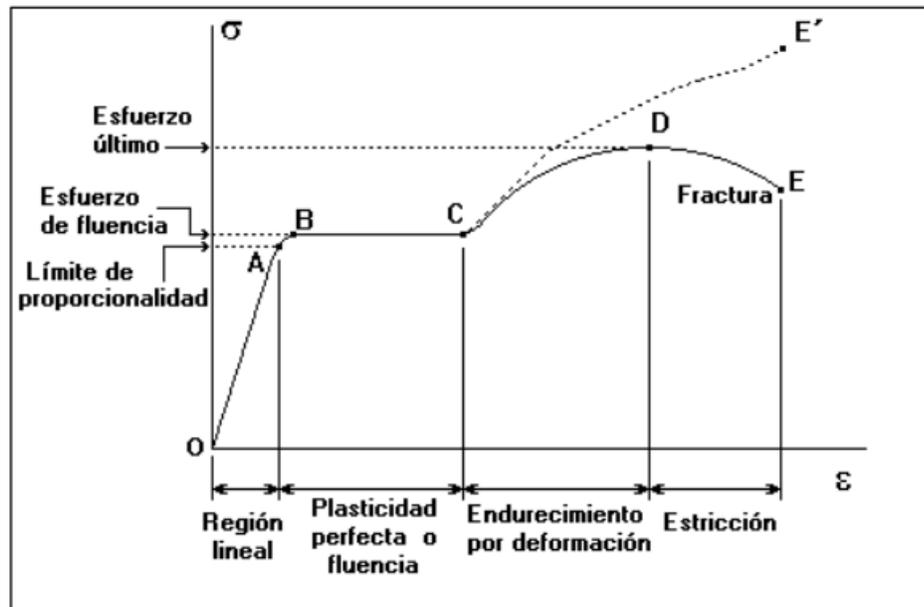


Figura 2.6: Ejemplo de curva ensayo de tracción

A partir del gráfico el punto E corresponde a la deformación de rotura, mientras que el módulo de Young se puede obtener según la Ecuación 2.1 en la región lineal de la curva:

$$E = \frac{\theta_x}{\sigma_x} \quad (2.1)$$

Donde  $\theta_x$  corresponde al esfuerzo de tracción aplicado y  $\sigma_x$  a la deformación total en la región lineal.

En Tabla 2.1 se resumen las principales propiedades mecánicas del PHB para un peso molecular de 290.000 g/mol. [27].

Tabla 2.1: Propiedades mecánicas de PHB

Propiedad	Unidad	PHB
Módulo de Young	Gpa	2,7
Deformación de ruptura	%	1,89

Como se puede apreciar el Polihidroxibutirato es un material rígido debido a su bajo porcentaje de elongación de rotura. Se cree que el bajo valor de esta propiedad se asocia a múltiples grietas que se aprecian en las esferulitas de PHB durante su crecimiento en el interior de las bacterias [6].

### 2.2.1.2. Propiedades de barrera

Para el packaging de alimentos otras propiedades muy importantes son las de barrera, específicamente al oxígeno y vapor de agua, pues la alta concentración de estos en contacto con el producto acelera el deterioro de los alimentos. La propiedad de permeabilidad o barrera hace referencia al proceso en el que un fluido, ya sea gas o líquido, atraviesa un material sólido producto de diferencias de presión o concentración a ambos lados del sólido. Por tanto, las propiedades de barrera se caracterizan por la resistencia que ejerce un material al traspaso de un fluido por su estructura.

El proceso de permeación se puede separar en 3 etapas, la primera una adsorción del fluido en la superficie del material, la segunda una difusión del fluido por la estructura del material y finalmente, la desorción del fluido. Estas etapas se ejemplifican en Figura 2.27.

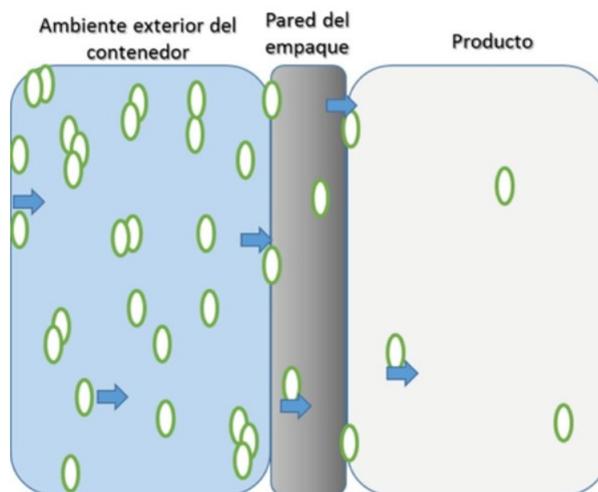


Figura 2.7: Proceso de permeación de fluidos en un material [32]

Las propiedades de barrera de un material dependen fuertemente de la estructura de este, pero también de las condiciones del ambiente. La estructura de un polímero presenta partes cristalinas, donde la red polimérica se ordena de manera regular ocupando el menor tamaño posible, mientras que el resto de su estructura presenta una agrupación amorfa o azarosa, dejando una mayor cantidad de espacios libres por donde pueden atravesar los fluidos. Así, en polímeros el grado de cristalinidad afecta directamente sus propiedades de barrera. En el

mismo contexto a mayor temperatura el movimiento de las cadenas del compuesto aumenta, lo que genera un desplazamiento y aumento de los volúmenes libres presentes en la estructura del polímero, lo que a su vez aumenta la permeación.

En Tabla 2.2 se pueden apreciar las propiedades de barrera del PHB para el oxígeno y vapor de agua [27].

Tabla 2.2: Propiedades de barrera de PHB

Polímero	Permeabilidad de O <sub>2</sub> [ml·mm/m <sup>2</sup> ·d·bar]	Permeabilidad vapor de agua [g·mm/m <sup>2</sup> ·d·mbar]
PHB	8	0.12

A partir de las propiedades de barrera descritas se evidencia una de las dificultades de los biopolímeros frente a los polímeros tradicionales o de origen petroquímico, dado que en general poseen más permeabilidad a los fluidos. Para el caso de la permeación al agua el valor del PET y PP es mucho menor, con valores mucho más cercanos a 0 que el PHB, siendo este uno de los biopolímeros menos permeables debido a su alta cristalinidad [33].

Con el fin de mejorar las propiedades descritas se ha estudiado la adición de cargas adecuadas de relleno a la matriz del polímero con dimensiones nanométricas. Estos nuevos materiales son denominados nanocompuestos poliméricos [34].

### 2.3. Nanocompuestos poliméricos

Los nanocompuestos poliméricos consisten de una matriz de polímero reforzada con nanopartículas de diversa naturaleza, tanto orgánica como inorgánica, con tamaños entre 1 y 100 nm. Actualmente son de suma importancia debido a su amplio rango de usos, como en la industria automotriz, electrónica o de packaging. Una de las grandes ventajas que ofrecen los rellenos de tamaño nanométrico al polímero es su gran superficie específica, pues a medida que el tamaño del relleno es menor aumenta la interacción entre este y la matriz del polímero, mejorando las fuerzas de unión. Una representación de los tipos de nanocompuestos se encuentra en Figura 2.8 donde se aprecian nanocompuestos de partículas laminares de materiales inorgánicos [35] [36].

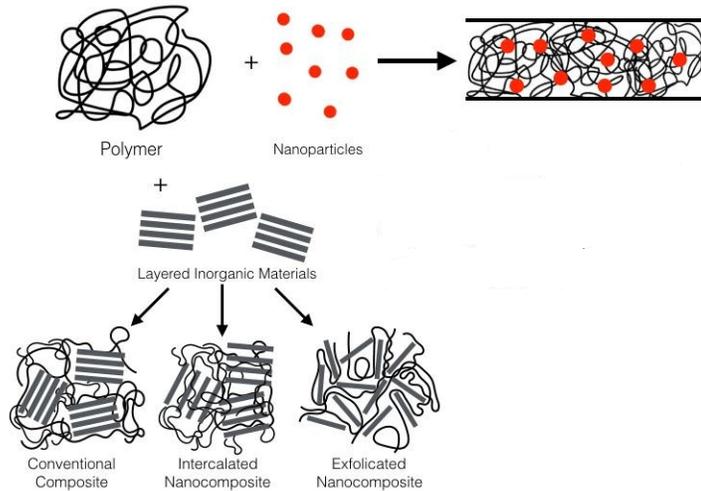


Figura 2.8: Esquema tipos de nanocompuestos

Las mejoras de las propiedades del polímero se encuentran altamente ligadas a la correcta dispersión del relleno en la matriz de este. Una correcta dispersión implica una gran área interfasial lo que provoca una mejora de propiedades con baja cantidad de partículas, incluso menor al 5% p/p. Dentro de las propiedades que se mejoran se encuentran las mecánicas, de barrera, de resistencia a la llama, bactericidas, eléctricas y ópticas, por nombrar algunas [37].

En el caso de las propiedades mecánicas, la presencia de nanopartículas en su estructura incide en gran medida en su módulo de Young y su deformación de ruptura. En el primer caso al interactuar el relleno con la matriz polimérica mejora su resistencia al esfuerzo para su deformación, sin embargo, esta misma interacción dificulta la reorganización de la estructura una vez que se le aplica un esfuerzo disminuyendo su deformación de rotura.

Estudios con biopolímeros y rellenos de arcilla montmorillonita (MMT) han determinado que las propiedades mecánicas están directamente relacionadas con la cantidad de relleno en la matriz del polímero. A mayor cantidad de relleno mayor es el aumento de la propiedad hasta llegar a un valor límite. Por ejemplo, en el caso específico de nanocompuestos de almidón/MMT para concentraciones entre 0 y 11 %p/p, a medida que aumenta el porcentaje en peso del relleno la tensión de ruptura y el modulo de Young aumentaron significativamente hasta el 8% p/p donde estas empezaban a disminuir. De esta forma se alcanzó un aumento de la primera de un 400% y de la segunda en un 20%. [35]

Las propiedades de barrera se comportan de manera análoga a las propiedades mecánicas, sin embargo, estas se encuentran fuertemente influenciadas por el tipo de relleno y su relación con la matriz polimérica, además de la estructura del polímero y la distribución del relleno. En general, las mejores propiedades de barrera a los gases se obtendrían en nanocompuestos poliméricos con minerales arcillosos completamente exfoliados con una gran relación de aspecto [37].

En Figura 2.9 se esquematiza el efecto del relleno de las nanopartículas en relación a las propiedades de barrera. La adición de este relleno permite tapan los espacios vacíos dentro de

la estructura amorfa del polímero, dificultando el paso de las partículas de oxígeno o vapor de agua. Sin embargo, cabe destacar que el exceso en la adición de relleno genera aglomeraciones de este, lo que interfiere con la estructura de la matriz impidiendo su organización y aumentando la cantidad de espacios por donde puedan traspasar los fluidos y, por tanto, aumentando su permeabilidad.

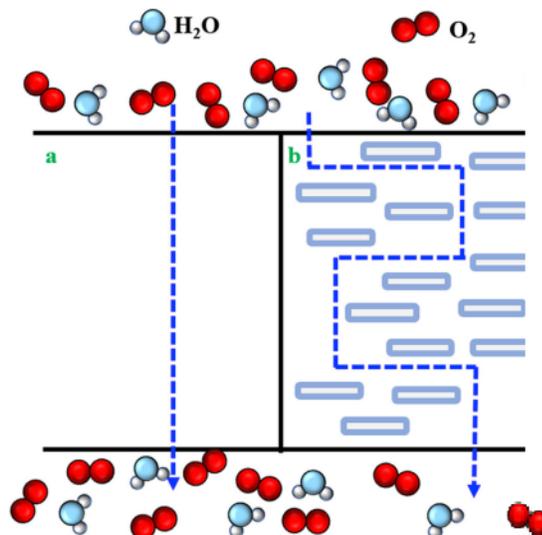


Figura 2.9: Diagrama de efecto de nanopartículas en propiedades de barrera del polímero. a) camino en la difusión del fluido en un polímero y b) camino en la difusión del fluido en un nanocompósito [38]

### 2.3.1. Preparación

Desde los primeros reportes de nanocompósitos en 1960 y la primera presentación oficial de un material polimérico reforzado con nanocompósitos inorgánicos en 1990, se han desarrollado principalmente 3 métodos de formación de nanocompósitos:

**Polimerización in-situ:** Se dispersan las nanopartículas en monómeros o solvente donde estos sean solubles, para luego iniciar con la etapa de polimerización del polímero. Las cadenas de este comienzan a crecer entre las nanopartículas, obteniendo así un producto final con una buena dispersión de estas. En contraposición a la buena dispersión, esta técnica en laboratorio obtiene una baja cantidad de polímero debido al tamaño de los reactores, además la naturaleza del relleno puede afectar la formación de la estructura del polímero e inhibir la polimerización [39].

**Mezclado en estado fundido:** Consiste en fundir la matriz polimérica a una temperatura promedio de 30°C sobre su temperatura de fusión y agregar las nanopartículas para ser mezcladas. Esta técnica es ampliamente utilizada en termoplásticos, como PP o PS, sin embargo, no logra un alto grado de dispersión lo que influye directamente en las propiedades de los nanocompósitos [36].

**Mezclado en solución:** En este método el polímero y las nanopartículas se mezclan en

un solvente efectivo para ambos, luego son agitados para la posterior remoción del solvente, obteniendo nanocompuestos poliméricos con una dispersión intermedia entre los casos anteriores. El principal inconveniente de este método para su uso en la industria es la necesidad de un tercer elemento como el solvente, que implica gastos para su uso, pues dependiendo del tipo de matriz polimérica y relleno, es necesario el uso de solventes orgánicos [36] [39].

Debido al descubrimiento del grafeno en el año 2004, como una monocapa del carbono grafito, y sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas su uso alcanzó diversas áreas, una de ellas fueron los nanocompuestos, pues mejora de gran manera las propiedades mecánicas de la matriz con la que interactúa. Como efecto colateral provocó el incremento en los estudios sobre los dicalcogenuros de transición, que en su estado de monocapas poseen propiedades muy similares al grafeno. El dicalcogenuro de transición más estudiado actualmente es el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), pues a diferencia del grafeno, posee una naturaleza semiconductor y una gran capacidad como lubricante producto de la unión por fuerzas de Van der Waals entre las capas laminares. Por esto, su uso en nanocompuestos ha despertado un gran interés, su estructura laminar ha presentado una gran interacción con biopolímeros, además le otorga una mayor área superficial para interactuar con la matriz polimérica. [36] [40].

## 2.4. Disulfuro de molibdeno

El disulfuro de molibdeno corresponde a un compuesto de la familia de los calcogenuros, formados por un elemento anfígeno, en este caso azufre, y un metal de carácter electropositivo, molibdeno. En el ámbito de los nanomateriales corresponde a monocapas de dicalcogenuros de transición. Los primeros estudios sobre la estructura cristalina del compuesto datan del año 1923 por Dickinson y Pauling, a pesar de esto recién 40 años después, en 1963, Frindt y Yoffe reportaron la existencia de múltiples capas en su estructura y la posibilidad de encontrar monocapas en su estructura, las que se corroboraron el año 1986 por el mismo grupo de investigadores. Como se mencionó anteriormente, el estudio de este compuesto tuvo un auge producto de sus propiedades similares al grafeno [41].

La estructura cristalina del disulfuro de molibdeno existe en 3 fases distintas, denominadas 1T, 2H y 3R, donde el número indica la cantidad de capas en la celda cristalina y las letras referencian el sistema cristalino, siendo T para tetragonal, H de hexagonal y R por romboédrico [42]. El  $\text{MoS}_2$  hexagonal es el más reconocido, se encuentra en estado de mineral y esta compuesto por múltiples capas apiladas verticalmente, que interactúan entre ellas mediante fuerzas de van der Waals. Esta característica le otorga su propiedad como lubricante, pues la unión entre capas es débil, permitiendo el cisallamiento de estas. La distancia entre las capas es de 6,5 Å y su grosor es de 3 átomos, 2 de azufre y 1 de molibdeno [36]. En Figura 2.10 se aprecia la estructura de las capas de  $\text{MoS}_2$ .

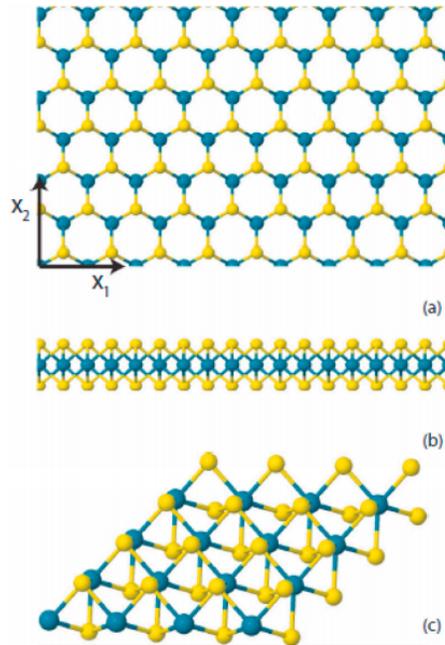


Figura 2.10: Esquema de estructura capas de 2H-MoS<sub>2</sub>: (a) vista superficial, (b) vista lateral, (c) vista de 4 celdas, donde las circunferencias amarillas corresponden a los átomos de Mo y las azules al S [10]

El MoS<sub>2</sub> ha llamado la atención en distintos campos como electrónica, química y packaging producto de sus altas propiedades mecánicas en estado de monocapa. Las monocapas de MoS<sub>2</sub> presentan un módulo de Young muy elevado, de 0,3 TPa, aproximadamente 100 veces mayor al de los polímeros convencionales, y un porcentaje de elongación de ruptura aproximado del 25 %. Estas propiedades al ser utilizado como relleno de una matriz polimérica en nanocompuestos mejoran en gran medida las propiedades mecánicas del polímero [36].

Otra propiedad importante en el packaging es la capacidad antibacterial que posee el MoS<sub>2</sub>. Producto de su estructura este es capaz de adsorber moléculas de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>. Al ser irradiada su superficie con luz visible genera una gran cantidad de electrones y protones, los que a su vez producen especies reactivas de oxígeno (ROS) provenientes de las moléculas adsorbidas, como -OH y O<sup>-2</sup>, las cuales atacan directamente las bacterias circundantes destruyendo la membrana celular y generando la fuga de la matriz celular, ocasionando de esta forma la muerte de las bacterias. Por estudios de las propiedades antibacterianas bajo efecto de radiación de luz se ha encontrado que el MoS<sub>2</sub> es capaz de exterminar la totalidad de bacterias, como la *E. Coli*, presentes en su estructura en un tiempo aproximado de 3 horas [43]. Una esquematización del proceso se presenta en Figura 2.11

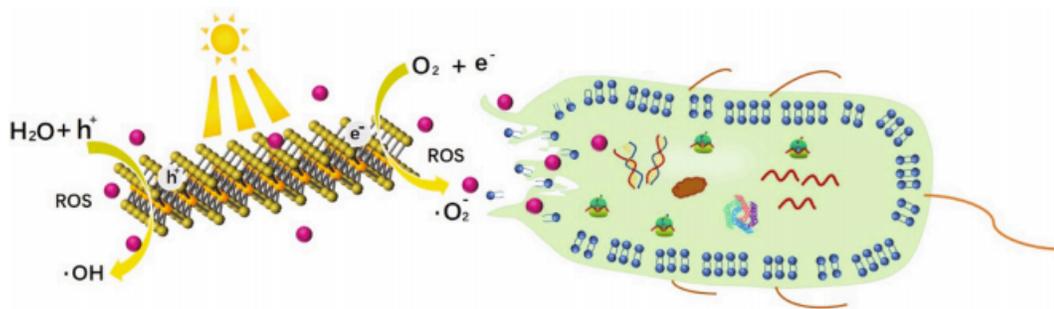


Figura 2.11: Diagrama esquemático del mecanismo de esterilización foto-inducido del MoS<sub>2</sub> [41]

### 2.4.1. Exfoliación

Como se mencionó anteriormente, las propiedades del MoS<sub>2</sub> se encuentran sujetas a la cantidad de capas presentes en su estructura, presentando el estado de monocapa las mejores, sin embargo, esta mejora está directamente relacionada con la reducción del número de láminas, por tanto, las propiedades de un MoS<sub>2</sub> con 10 capas son mejores que el de 100 capas, así, el proceso de exfoliación es de suma importancia para las distintas aplicaciones del compuesto.

La exfoliación es un proceso realizado por distintos métodos en que las capas de un material de estructura laminar son separadas. Los métodos de exfoliación se pueden dividir en 3:

**Exfoliación mecánica:** Producto de la estructura de apilamiento de capas y la interacción únicamente por fuerzas de Van der Waals, el MoS<sub>2</sub> puede ser separado mediante aplicación de fuerzas. El primer método consiste en la exfoliación mediante cinta adhesiva, la cual es pegada sobre el bulk del compuesto y producto de la débil unión de las fuerzas de van der Waals al retirar la cinta adhesiva se pegan monocapas de este. Este método es uno de los más sencillos y con mejores resultados, obteniendo una gran calidad de monocapas, sin embargo, con una muy baja eficiencia. Otro método consiste en el uso de bolas de acero, por ejemplo en un molino de bolas, las que golpean el bulk del compuesto reduciendo su tamaño y generando las monocapas, no obstante, en contraposición al caso anterior la calidad es notablemente inferior, pero el producto se obtiene en mayores cantidades [40].

**Exfoliación líquida:** Este método produce monocapas de MoS<sub>2</sub> en un medio acuoso. El compuesto es introducido en un recipiente que contiene un solvente, que puede ser agua, N-Metil-2-pirolidona (NMP) o dimetilformamida (DMF), para luego ser aplicada sonicación por ultrasonido y de esta manera agitar las partículas del bulk, separando algunas capas producto del movimiento. Finalmente, la muestra es centrifugada para separar las aglomeraciones de capas que puedan quedar. Este método es uno de los más utilizados producto de su bajo costo y alta calidad en las monocapas resultantes [40].

**Exfoliación química:** El MoS<sub>2</sub> puede ser exfoliado mediante intercalación de iones de litio provenientes de la reacción entre el compuesto y N-Butil-Litio, seguido de una reacción con agua. Los iones de litio pueden insertarse fácilmente entre las capas del bulk y una vez entrado en contacto con agua los iones de litio reaccionan con esta generando hidrógeno

gas entre las capas, el cual mediante expansión o movimiento tiende a separar la estructura laminar, produciendo monocapas de disulfuro de molibdeno. Una vez terminado el proceso los productos pueden ser sonicados por ultrasonido para obtener monocapas completamente separadas [44].

Finalmente, cabe resaltar que mediante síntesis química se pueden obtener capas de disulfuro de molibdeno sin utilizar los métodos de exfoliación antes descritos [36].

Por todo lo descrito con anterioridad, se plantea el estudio de nanocompósitos de PHB y MoS<sub>2</sub> para evaluar su potencial uso en packaging activo como un alternativa a los polímeros de origen petroquímico.

## 2.5. Antecedentes bibliográficos

### 2.5.1. Exfoliación MoS<sub>2</sub>

Para una correcta preparación de los nanocompósitos la exfoliación del MoS<sub>2</sub> es crucial, en este sentido el estudio de Han junto a otros colaboradores [45] estudió la factibilidad de la exfoliación líquida del compuesto utilizando agua desionizada como solvente. Para esto mezcló 4000 mg de MoS<sub>2</sub> en 200 ml de agua y luego se sonicó por 8 horas para dispersar el MoS<sub>2</sub> en el solvente, donde la solución resultante se dejó decantar por 2 horas para posteriormente centrifugar la fase superior en una centrifuga de alta velocidad a 3000 RPM por 30 minutos para remover las capas de mayor tamaño y sus agrupaciones. Finalmente, se extrae el sobrenadante y se preparan films de MoS<sub>2</sub> mediante filtración en vacío con una membrana de nailon.

Como resultado se logró disminuir el tamaño de las partículas en estado *bulk*, que originalmente variaba entre 20 y 40  $\mu m$ , a un rango entre 100 y 400 nm con la presencia de partículas con 6 capas como mínimo y en su mayoría partículas de multicapas correspondientes a agrupaciones entre 15 y 20, lo que implica que el agua como único solvente no favorece la exfoliación. En Figura 2.12 se aprecia el patrón de difracción de rayos X (DRX) realizado a las partículas exfoliadas en relación al MoS<sub>2</sub> en estado de *bulk*. Se puede apreciar que se mantiene el peak en el plano (0 0 2), pero disminuyendo su intensidad, mientras que los demás peak disminuyen drásticamente dejando de evidenciar los otros planos cristalinos. Este comportamiento se explica por la disminución de la cantidad de láminas en la estructura, lo que demuestra la exfoliación de las partículas.

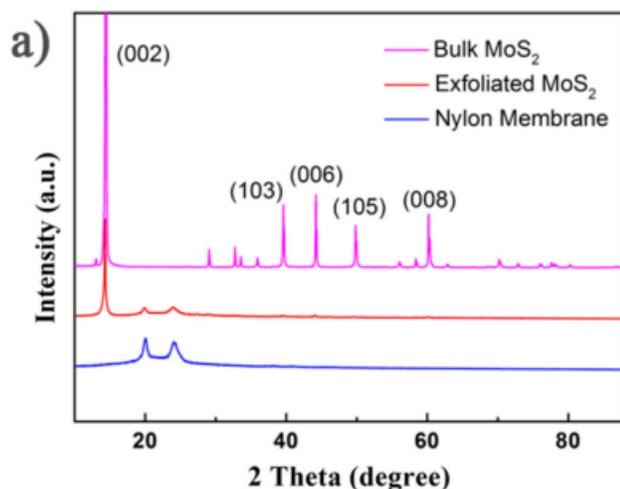


Figura 2.12: Patrón DRX para MoS<sub>2</sub> exfoliado en agua [45]

En Figura 2.13 se muestra el espectro de RAMAN realizado a las partículas, el corrimiento del peak A<sub>1g</sub> de 403,7 a 406 cm<sup>-1</sup> y la reducción en la intensidad entre los modos vibracionales A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub> indica la exfoliación en partículas de pocas capas del MoS<sub>2</sub>.

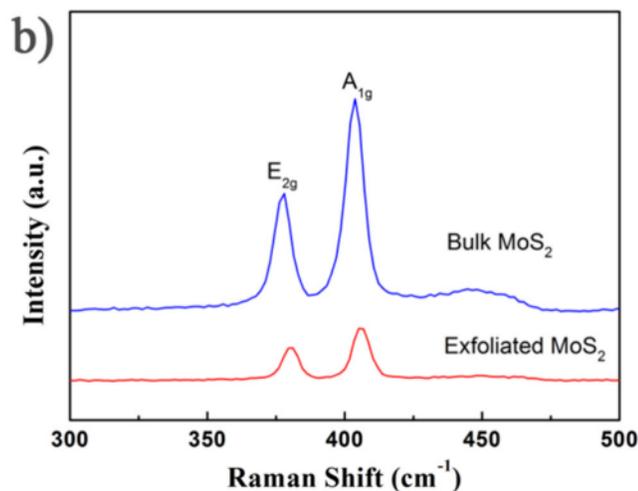


Figura 2.13: Espectro de Raman para MoS<sub>2</sub> exfoliado en agua [45]

Se concluye con el estudio que la presencia de partículas de pocas capas en lugar de monocapas de disulfuro de molibdeno se puede deber a la naturaleza del solvente en la etapa de sonicación. Según el estudio de Grayfer y colaboradores [46] el irradiar las ondas de ultrasonido en el líquido genera progresivamente compresiones y descompresiones en este, si la frecuencia de las ondas es alta el ciclo de expansión crea burbujas o vacíos en el líquido lo que puede generar el fenómeno de cavitación. Este se acompaña de un aumento en la temperatura y la presión en las zonas cercanas lo que implica el colapso de las burbujas generando chorros de agua a altas velocidad que al impactar con el sólido, en este caso MoS<sub>2</sub>, crean defectos en la superficie provocando la fragmentación de las partículas y su posterior exfoliación. En Figura 2.14 se esquematiza este proceso, donde los martillos representan el impacto provocado

por los chorros de agua a altas velocidades.

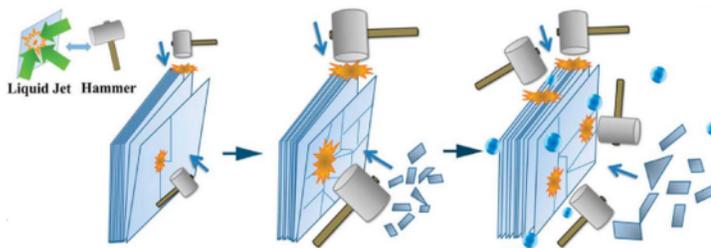


Figura 2.14: Diagrama del efecto de la sonicación en un compuesto laminar [46]

Así, al ocurrir la separación de las capas de  $\text{MoS}_2$  el solvente ingresa entre estas evitando la interacción de las capas e inhibiendo su posterior unión. Solventes apropiados como el DMF crean una barrera energética que impide la interacción entre las capas una vez que separan, sin embargo, los malos solventes como el agua no la pueden generar implicando que la exfoliación no sea estable y al cabo de un determinado tiempo las láminas se vuelvan a unir.

En el estudio de Deepak y colaboradores [47] se realizó la exfoliación líquida del disulfuro de molibdeno utilizando DMF como solvente. Según investigaciones anteriores de Nguyen y colaboradores [48] moler el disulfuro de molibdeno previo al proceso de exfoliación mejora el producto final. Por tanto, para la exfoliación en DMF se inició moliendo partículas de  $\text{MoS}_2$  en un mortero por media hora y añadiendo pequeñas cantidades del solvente cada 5 minutos. La pasta resultante se dispersó en 100 ml de DMF y se sonicó en ultrasonido por 2 horas. Posteriormente, la solución se centrifugó a 2000 RPM durante 30 minutos para, finalmente, ser secado el sobrenadante obteniendo una eficiencia de 32 mg de  $\text{MoS}_2$  por 10 ml de DMF. En Figura 2.15 se puede apreciar el espectro de absorción de UV-VIS de la solución de DMF y  $\text{MoS}_2$ .

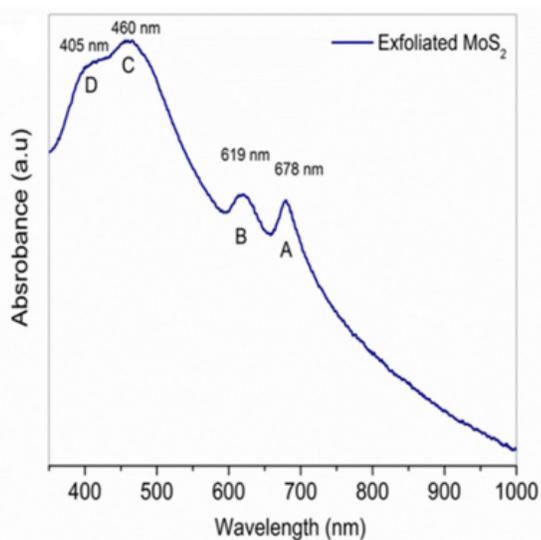


Figura 2.15: Espectro de absorción de UV-VIS de  $\text{MoS}_2$  exfoliado [47]

Del gráfico se puede apreciar la correcta exfoliación del compuesto, pues el espectro de absorción del UV-VIS para el MoS<sub>2</sub> bulk presenta un comportamiento ascendente en los picos de la absorbancia. Para verificar esto se realizó un estudio de la estabilidad del disulfuro de molibdeno exfoliado en el solvente dejando decantar 10 ml de la solución en una botella de vidrio. En caso de ser estable, las capas del soluto no se agruparían y, por consiguiente, no decantarían validando la exfoliación. Los resultados obtenidos se muestran en Figura 2.16 donde se evidencia la estabilidad de la solución, pues luego de 4 semanas no se apreció ningún cambio en la coloración de la solución ni se presenció la decantación de partículas de MoS<sub>2</sub>.

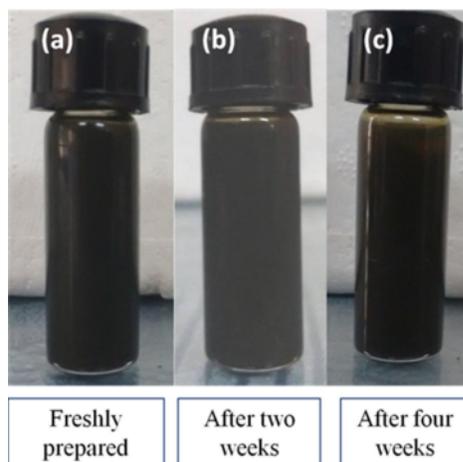


Figura 2.16: Estabilidad de MoS<sub>2</sub> en DMF [47]

Comparando los resultados de estos estudios, se entiende que es de suma importancia la elección del solvente en la exfoliación, según el review de Grayfer y colaboradores [46] la concentración disulfuro de molibdeno en los coloides es directamente proporcional a la eficacia del solvente en la exfoliación. A partir del gráfico de Figura 2.17 donde se resumen las concentraciones de dicalcogenuros de transición en coloides con distintos solventes, se puede apreciar que la mayor concentración se obtiene por medio de la interacción de estos con soluciones de agua y biomoléculas.

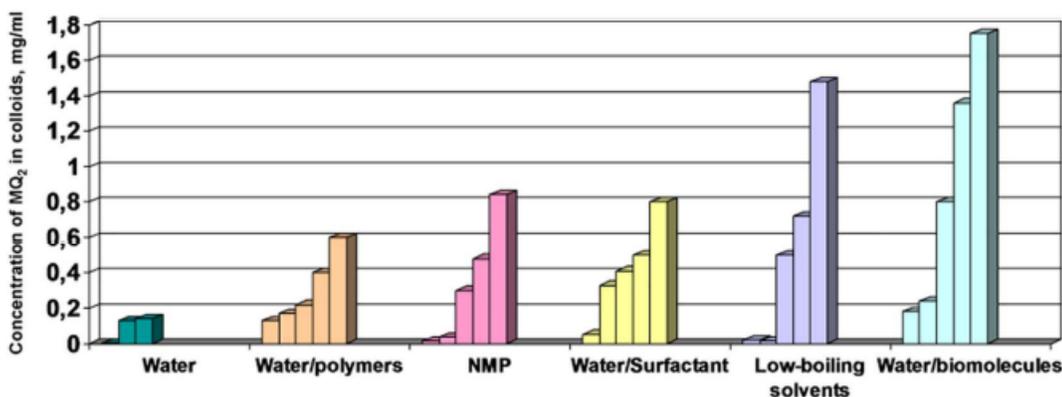


Figura 2.17: Concentraciones de dicalcogenuros de transición en coloides con diversos solventes [46].

En un estudio realizado por Feng, Wang y colaboradores en el año 2014 [49] se plantea la exfoliación líquida del disulfuro de molibdeno utilizando quitosano (CS) disuelto en agua

y ácido acético como solvente. La elección del CS se debe a la capacidad de protonarse en un material policatiónico en un medio ácido, provocando, así, una fuerte interacción con las capas de MoS<sub>2</sub> exfoliadas en la sonicación inhibiendo su unión [50].

La solución se preparó disolviendo CS seco en una solución de agua y ácido acético al 1 % mediante agitación mecánica. Luego, el polvo de MoS<sub>2</sub> se añadió a la solución para ser dispersado por sonicación en baño por 5 horas. Como las partículas de MoS<sub>2</sub> no exfoliadas tienden a decantar, cada 20 minutos la sonicación se detuvo para mezclar la agitación por 1 minuto. Una vez terminado el proceso la mezcla se centrifugo a 4000 RPM por 10 minutos para separar las partículas no exfoliadas.

Como resultado del proceso se obtuvieron partículas con un tamaño variable entre 100 nm y 1  $\mu$ m, además, se encontraron partículas con pocas capas y tamaños laterales del orden de micrómetros. Análogamente, se midió la estabilidad de la dispersión del disulfuro de molibdeno exfoliado en la solución ácida resultando en una solución muy estable sin la presencia de precipitados con el paso de las semanas. En Figura 2.18 se aprecia la imagen TEM de láminas de MoS<sub>2</sub> disueltas en solución ácida, donde se evidencia el tamaño de estas, además de la solución estable de MoS<sub>2</sub> exfoliado.

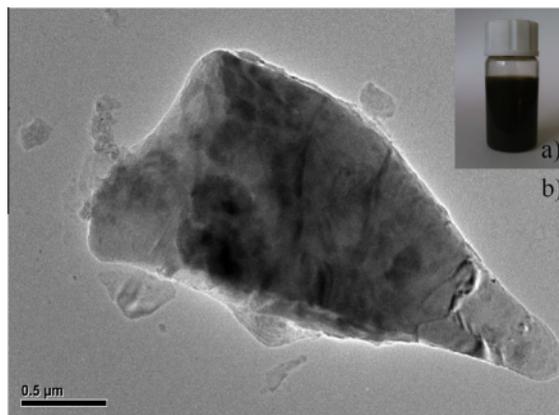


Figura 2.18: a) Dispersión estabilizada de MoS<sub>2</sub> en solución ácida de CS. b) Imagen TEM de láminas de MoS<sub>2</sub> disueltas en solución ácida de CS [49].

Se concluye que la exfoliación de disulfuro de molibdeno mediante este método es beneficioso para la preparación de nanocompuestos producto del gran ratio de aspecto de las láminas resultantes, lo que favorece la interacción con la matriz polimérica. Así, por lo expuesto en este punto se escoge este método para la exfoliación del MoS<sub>2</sub> para su uso como relleno en nanocompuestos con PHB.

### 2.5.2. Nanocompuestos con matriz polimérica de PHB

Luego de una búsqueda bibliográfica sobre nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> no se encontraron antecedentes previos sobre su estudio. Por tanto, a continuación se presentan investigaciones de nanocompuestos con diferentes compuestos utilizados como relleno, con propiedades y efectos similares a lo buscado con el disulfuro de molibdeno. Análogamente, en el siguiente punto se presentan estudios de nanocompuestos utilizando MoS<sub>2</sub> como relleno y con polímeros de similares características en relación al PHB.

En la investigación realizada por Manikandan, Pakshirajan y Pugazhenthhi [6], se crearon nanocompuestos de PHB utilizando grafeno (Gr) como relleno en concentraciones de 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1 y 1,3% p/p mediante la técnica de mezclado en solución utilizando cloroformo como solvente. Para esto se crearon 2 soluciones, la primera donde se disuelve PHB en cloroformo en una concentración de 10 mg/ml mediante agitación por 1 hora y la segunda en que el grafeno en relación a la masa del PHB se dispersa en 1 ml de cloroformo mediante una sonicación de 45 minutos. Una vez terminadas ambas soluciones se mezclan mediante agitación a 100 RPM por 1 hora. Finalmente, la solución resultante se vierte en una placa petri a temperatura ambiente y se deja evaporar el solvente para obtener los films de PHB/Gr.

Para caracterizar los nanocompuestos obtenidos se realizó un estudio de hidrofobicidad mediante la disposición de una gota de agua en la superficie del material, para posteriormente medir su ángulo de contacto. De este ensayo se puede determinar que la naturaleza hidrofóbica del grafeno aumentó el ángulo de contacto del polímero a medida que se aumentaba la carga del relleno en el nanocompuesto, desde los 60° a 80° aproximadamente. Análogamente, se midieron las propiedades de barrera del material compuesto para el oxígeno y el vapor de agua, obteniendo que el óptimo de carga corresponde a 0,7% donde la permeabilidad disminuye para ambos fluidos aproximadamente en un 50 %, aumentando las propiedades de barrera, una vez superado este umbral el aumento de la carga provoca un aumento de la permeabilidad, pero de igual manera siendo menos permeable que el PHB prístino. En Figura 2.19 a) se muestra el gráfico con los ángulos de contacto para cada film y en Figura 2.19 b) se evidencian las permeabilidades al oxígeno y vapor de agua para cada film.

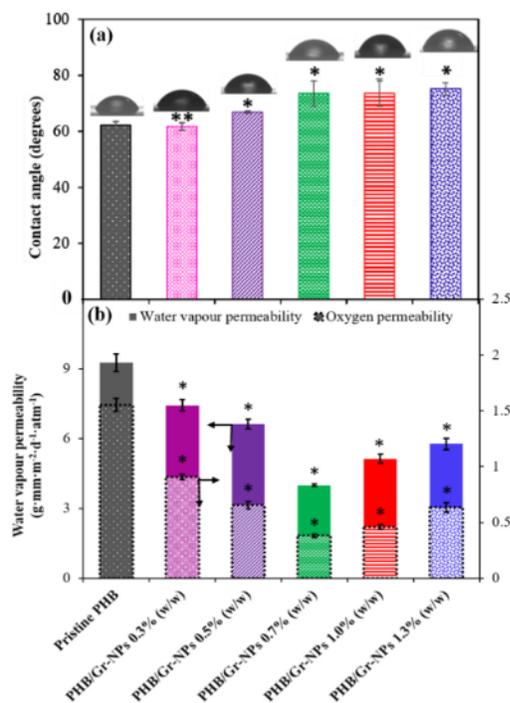


Figura 2.19: a) Ángulo de contacto medido para nanocompuestos de PHB/Gr y b) Permeabilidad medida para nanocompuestos de PHB/Gr [6].

La mejora de estas propiedades se debe a la presencia de Gr en la matriz polimérica, pues su dispersión en la estructura del polímero disminuye los volúmenes libres presentes en esta, generando un camino más tortuoso para la difusión de los fluidos. Sin embargo, al aumentar la concentración de partículas estas se aglomeran interfiriendo con el arreglo estructural del polímero generando caminos directos para la difusión de los fluidos, por lo que, la elección de la concentración es de suma importancia para un posible uso en packaging [6] [51].

En el mismo estudio se realizaron ensayos de TGA y DSC, en el primero se estudia la degradación térmica del PHB producto de la adición de nanopartículas de Gr. El PHB presenta un punto de degradación en un ambiente con nitrógeno cercano a los 280°C, esta ocurre por la ruptura aleatoria de los enlaces ésteres a altas temperaturas. Este proceso es estereoselectivo, por tanto con la adición del relleno se busca interferir en este proceso necesitando de una mayor temperatura para su ocurrencia. A partir de los resultados obtenidos de TGA mostrados en Figura 2.20 la temperatura de degradación del PHB fue de 279,4 °C, mientras que para nanocompuestos con relleno de 0,3, 0,7 y 1,3% la temperatura fue de 283,1 °C, 289,5°C y 284,1°C respectivamente, lo que validó la adición de nanopartículas de Gr.

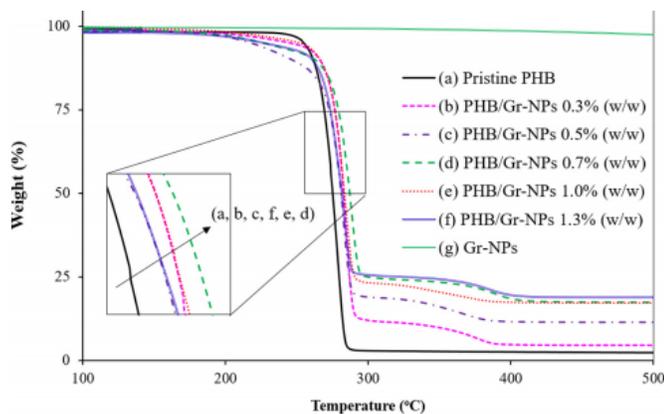


Figura 2.20: TGA nanocompuestos de PHB/Gr en ambiente inerte [6]

De acuerdo a los resultados obtenidos del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se obtuvo que la adición de nanopartículas de grafeno mejoró la temperatura de fusión del PHB en aproximadamente 10°C, cuando la carga de nanopartículas en el polímero corresponde al 0,7%. Sin embargo, una vez superado este umbral, el aumento disminuye llegando a 6°C para una carga de 1,3%. Este comportamiento ratifica el aumento de la cristalinidad en la estructura del polímero. Así, Según el cálculo de la cristalinidad del polímero esta aumenta desde el 40% para el PHB hasta el 47,5% en el nanocompuesto con 0,7% de relleno. De aquí, se concluye la disminución en todas las propiedades mencionadas anteriormente para concentraciones de nanopartículas mayores a 0,7%, pues la cristalinidad disminuye hasta 36,4% con una carga de 1,3%. Esta disminución en la propiedad se puede explicar por la aglomeración de grafeno en la estructura, que interfiere en la formación de la estructura cristalina del polímero provocando un aumento de la zona amorfa de este y con esto la cantidad de volúmenes libres presentes en la estructura, lo que facilita la difusión de los fluidos.

Finalmente, la última caracterización del estudio fueron las propiedades mecánicas de los films, donde se obtuvo que a medida que aumenta la carga en el nanocompuesto aumenta la

carga de rotura y el módulo de Young, pero disminuye la deformación de rotura. Volviendo el material más resistente, pero a su vez más frágil. En Figura 2.21 se puede apreciar el efecto en las curvas de tracción-deformación para los distintos films.

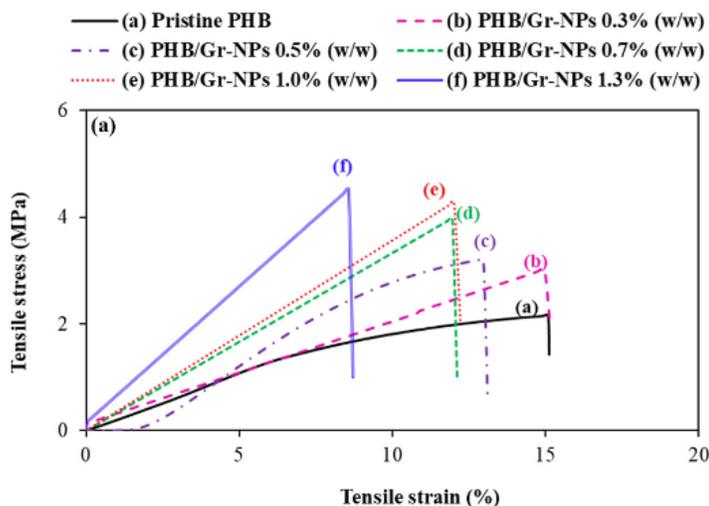
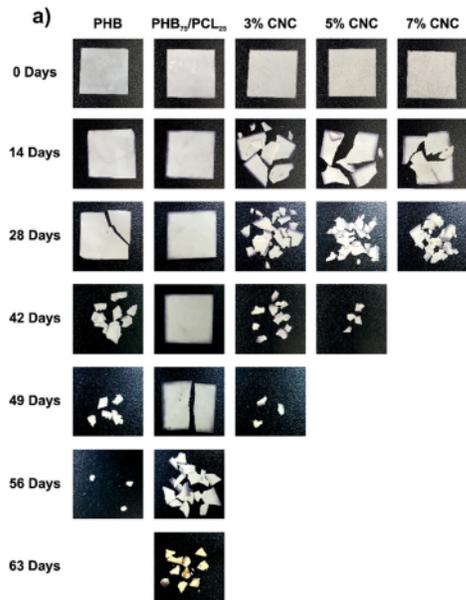


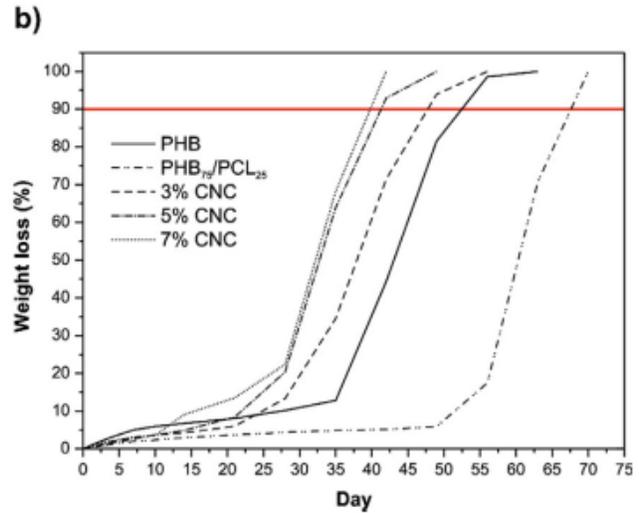
Figura 2.21: Curvas de tracción deformación para films de PHB/Gr [6]

De todas las propiedades mencionadas, la mejora en estas vuelve al PHB una opción viable para su uso en packaging y producto de su mejora en las propiedades de barrera como una opción real en packaging activo. Sin embargo, la principal ventaja de este sobre los polímeros convencionales aún no se ha mencionado, la biodegradabilidad.

En el estudio de de Garcia-Garcia y colaboradores [52] se estudió la biodegradabilidad de compósitos en base a copolímeros de polihidroxibutirato (PHB) y policaprolactona (PCL) con agregados de nanocristales de celulosa (CNC) mediante desintegración bajo condiciones de compostaje según la norma ISO 20200 [53]. Para esto se prepararon films de PHB, PHB-PCL en porcentaje p/p de 75 % y 25 % respectivamente, y PHB-PCL/CNC con cargas de 3 %, 5 % y 7 %. En Figura 2.22 a) se puede apreciar la evolución de estos films según el tiempo de avance de la muestra y en Figura 2.22 b) se aprecia el gráfico que refleja la masa perdida por cada film.



(a) Evolución de los films en el tiempo



(b) Gráfico biodegradación de films

Figura 2.22: Resultados ensayo de biodegradación [52]

Como se puede apreciar, la adición de los nanocrisales de celulosa en la matriz de los polímeros mejoró su biodegradación disminuyendo de 53 días para el PHB a 47, 41 y 40 días para el PHB-PCL/CNC 3, 5 y 7 % respectivamente. Este efecto se debe a la interacción de las partículas con la estructura de los polímeros. La desintegración de los films se produce mediante un proceso de hidrólisis en que las cadenas de PHB de alto peso molecular se hidrolizan para formar cadenas de peso molecular menor. La interferencia del relleno de las partículas, según un estudio de DSC, disminuye la cristalinidad del polímero, generando mayor cantidad de zonas amorfas, lo que favorece la desintegración, pues las zonas cristalinas son más resistentes a la hidrólisis.

En la investigación de Jayakumar y colaboradores [54] se estudió el uso de plata (Ag) como relleno de la matriz polimérica de PHB para uso en packaging de alimentos, obteniendo que la adición de las nanopartículas mejora las propiedades base del PHB, aumentando en 5°C su temperatura crítica de degradación y su carga de ruptura a 33 MPa, como también sus propiedades de barrera al vapor de agua aumentaron aproximadamente un 50 %, en contraposición, la adición de Ag disminuyó su elasticidad, reduciendo su porcentaje de elongación de ruptura a 1,08 %. En adición a las propiedades descritas y sus efectos por la adición de Ag, se realizaron ensayos antimicrobianos frente a las bacterias *Pseudomonas spp.* y *E. coli*, por ser las principales causantes del deterioro de alimentos, especialmente carne, y el envenenamiento de mariscos y productos lácteos respectivamente. Así, se observó una zona de inhibición de 2,7 mm y 1,5 mm para *Pseudomonas spp.* y *E. coli*, respectivamente sin observar crecimiento de bacterias bajo los films. Sin embargo, estos valores indican que la película no posee actividad antimicrobiana potente, lo que se podría solucionar aumentando la carga de nanopartículas de Ag. De esta forma, se concluyó que el PHB puede ser una opción válida en packaging de alimentos al reforzarse con rellenos manométricos.

Finalmente, otro estudio realizado por Lulianeli y colaboradores [55] utilizando  $\text{TiO}_2$  como relleno, en razones de 0,5, 0,75 y 1 % p/p, buscó medir el efecto del relleno en la degrada-

ción térmica del polímero, propiedad clave para el packaging de productos calientes. Obtuvo que la temperatura crítica de degradación aumentó en 12, 51 y 56°C respectivamente, incrementando de forma satisfactoria las propiedades térmicas del sistema, pero encontrando un incremento notable en la razón de 0,75%. Concluyendo su posible uso como packaging de materiales con temperaturas mayores a las ambientales.

De los estudios presentados se puede concluir que el PHB efectivamente tiene potencial como polímero en packaging activo, sin embargo, las principales propiedades van a depender en gran medida del relleno utilizado en los nanocompuestos, por esto se buscan referencias de MoS<sub>2</sub> utilizado como relleno en polímeros similares al PHB para inferir sus efectos en las propiedades del polímero.

### 2.5.3. Nanocompuestos con relleno de MoS<sub>2</sub>

Según el estudio de Kolekar y colaboradores [56] sobre compósitos de PP/MoS<sub>2</sub> mediante moldeado en fundido con concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5,5 y 7% v/v, se obtuvo que la adición del MoS<sub>2</sub> mejoró sus propiedades mecánicas, específicamente su esfuerzo de tensión alcanzando el valor máximo para la concentración de 4% de volumen. Mientras que para concentraciones mayores la interacción de las partículas con la estructura del polímero generó pequeñas grietas en su estructura, provocando que al ser sometido a tensión la ruptura sea más rápida y, por tanto, su deformación a la rotura también disminuya.

En relación al cambio en las propiedades térmicas, la investigación de Matusinovic y colaboradores [57] estudió la mejora en la estabilidad térmica del poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA) con la adición de MoS<sub>2</sub> en su estructura. Para esto se realizaron los nanocompuestos mediante el método de mezclado en solución a concentraciones de 1%, 5% y 10% para PS y 10% para PMMA. En Figura 2.23 (a) se aprecia el resultado de los ensayos de TGA en atmósfera de nitrógeno para ambos nanocompuestos y su comparación con el polímero puro.

En el caso del PS la temperatura al perder el 10% de la masa ( $T_{10}$ ) para el blanco fue de 373°C, mientras que para los nanocompuestos de 388, 405 y 399 °C en rellenos de 1, 5 y 10% respectivamente, evidenciando un claro incremento en la estabilidad térmica del polímero, lo que se mantiene al alcanzar la  $T_{50}$  de la masa siendo las temperaturas de 393, 408, 426 y 421°C para el polímero y los nanocompuestos con carga de 1%, 5% y 10% respectivamente. Según el estudio este incremento en la estabilidad se puede atribuir al efecto de las partículas de MoS<sub>2</sub> en la difusión de productos volátiles a lo largo de la estructura del plástico.

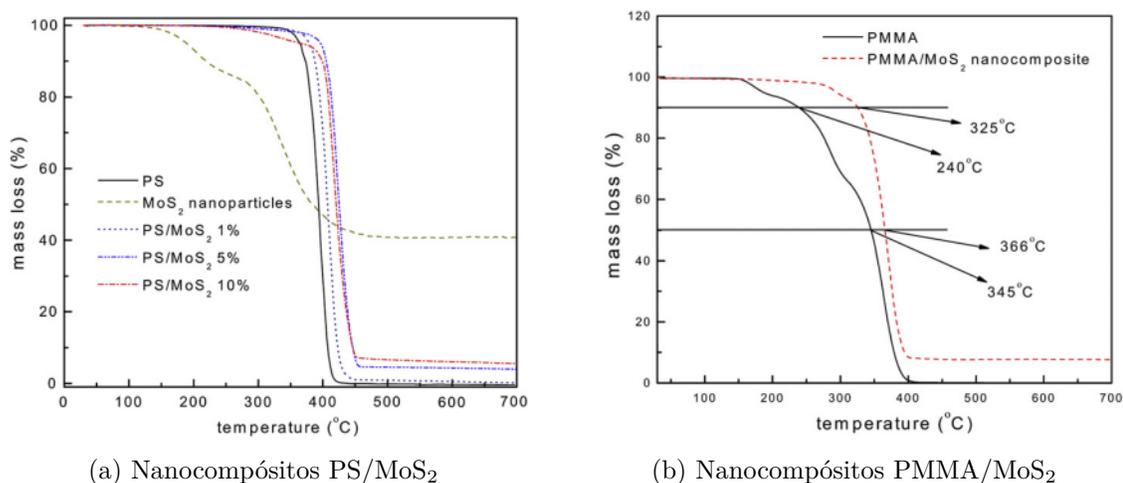


Figura 2.23: Resultados TGA en ambiente de nitrógeno [57]

Como se puede apreciar en Figura 2.23 (b) el MoS<sub>2</sub> tuvo un claro aumento en la estabilidad térmica del PMMA, lo que se debe al cambio en el proceso de degradación térmica del polímero. En el caso del PMMA prístino esto ocurre en 3 etapas, mientras que al agregar el relleno se pierde el primer paso de la degradación de los enlaces cabeza-cabeza, aumentando la temperatura crítica de degradación en 85°C. Así, se concluye que la adición de MoS<sub>2</sub> como relleno mejora la estabilidad térmica de los polímeros.

Otra propiedad importante relacionada al packaging activo es la capacidad antibacteriana de los materiales utilizados en packaging, en este sentido un estudio realizado por Mukheem y asociados [34] investigó el efecto de la adición de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> en la estructura de un polihidroxicanoato, específicamente Poli(3 hidroxibutirato-co-hidroxihexanoato) y quitosano, para aplicaciones antibacterianas y biomédicas. Los nanocompósitos se fabricaron mediante el método de mezclado en solución con cargas de 0,1, 0,5 y 1 % p/p de MoS<sub>2</sub>. En la caracterización de las propiedades antibacterianas del material se utilizó el método de tiempo de muerte [58] con las bacterias *E. coli* y *Staphylococcus aureus* resistente a la metilicina (*MRSA*). En Figuras 2.24 y 2.25 se puede apreciar el resultado de estos ensayos.

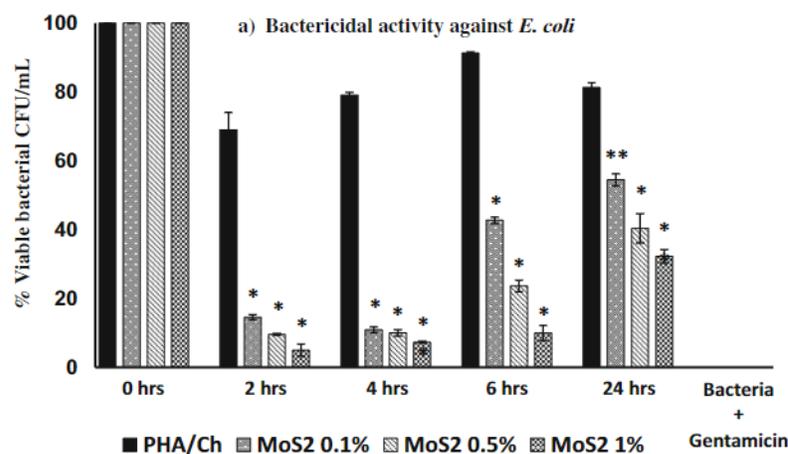


Figura 2.24: Resultados ensayo E. Colli PHA/Ch-MoS<sub>2</sub> [34]

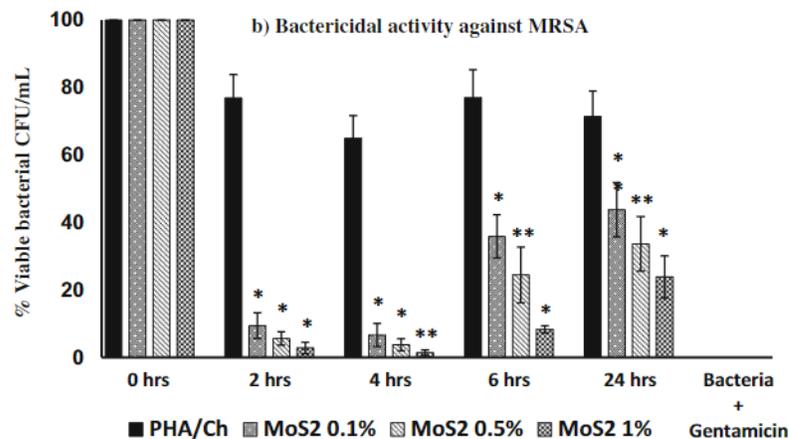
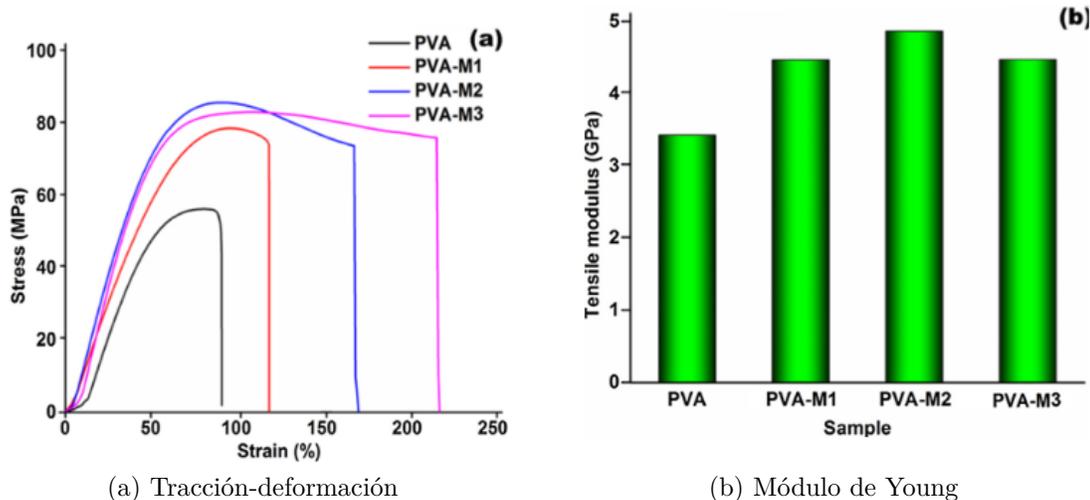


Figura 2.25: Resultados ensayo MRSA PHA/Ch-MoS<sub>2</sub> [34]

A partir de los datos obtenidos, se concluyó que el disulfuro de molibdeno presenta excelentes propiedades antibacterianas, disminuyendo en 2 horas la concentración tanto de *E. coli* como de *MRSA* aproximadamente en un 90%. Este efecto se debe a la producción en poco tiempo de especies reactivas de oxígeno o ROS, por sus siglas en inglés, las que penetran la pared celular de las bacterias destruyéndola y provocando una fuga de su contenido intracelular. Este resultado valida la aplicación de disulfuro de molibdeno para aplicaciones antibacterianas.

En el mismo sentido de propiedades asociadas al packaging activo, un estudio realizado por Thakur y colaboradores [59] investigó el efecto del MoS<sub>2</sub> en las propiedades de barrera a gases y mecánicas del polivinilalcohol (PVA). Para la fabricación de los nanocompuestos se utilizó el método de mezclado en solución usando agua como solvente produciendo films con carga de 1%, 2% y 3% p/p. Para su caracterización se utilizó un ensayo de tracción-deformación y permeación de H<sub>2</sub>. En Figura 2.26 se evidencia el resultado de la caracterización de las propiedades mecánicas.



(a) Tracción-deformación

(b) Módulo de Young

Figura 2.26: Resultados propiedades mecánicas PVA/MoS<sub>2</sub> [59]

A partir de los ensayos de tracción-deformación se puede ver que la adición de carga mejoró tanto la tensión como la deformación de ruptura del polímero. Además, aumenta el módulo de Young aproximadamente en un 40 % para una carga del 2 %. Estos cambios transforman el nanocompuesto de PVA/MoS<sub>2</sub> en un material con mayor resistencia y flexibilidad que el PVA. Se discutió que la mejora en estas propiedades se debe a la fuerte interacción interfacial entre las nanoláminas y la estructura del PVA. Las cadenas de PVA se unen mediante la formación de enlaces de hidrógeno a la superficie de las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> generando áreas nanoconfinadas que aumentan la fracción de volumen efectiva del nanocompuesto. Este aumento de la fracción de volumen permite transferir la tensión de la matriz del polímero al disulfuro de molibdeno mejorando la estabilidad de la estructura [60]. Este mismo efecto se evidencia en las propiedades de barrera del material. En Figura 2.27 se observa el resultado del ensayo de permeación de los nanocompuestos.

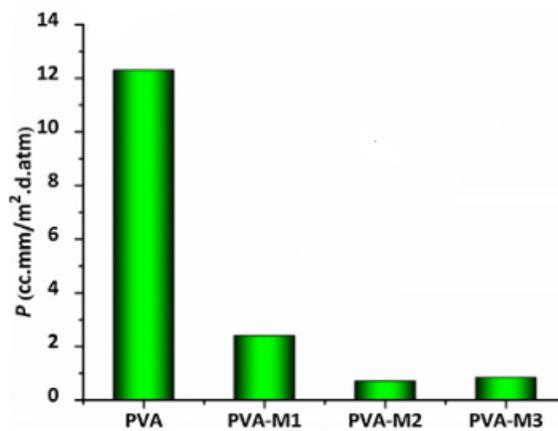


Figura 2.27: Permeabilidad de compósitos de PVA/MoS<sub>2</sub> [59]

Se puede apreciar que la permeabilidad disminuyó drásticamente por la adición de las partículas de MoS<sub>2</sub>, encontrando que el óptimo se alcanza con una carga del 2 % de relleno. Esta notable mejora se produce por la interacción de las nanoláminas con la estructura, la adición de estas provoca que el camino que deba recorrer el fluido en la difusión sea mas tortuoso, por ende inhibe el traspaso de los fluidos por el polímero. De estos resultados concluyeron que el disulfuro de molibdeno es un material efectivo y versátil para preparar nanocompuestos poliméricos.

Por lo expuesto en estos puntos se válida el uso de MoS<sub>2</sub> como relleno de PHB en la preparación de nanocompuestos poliméricos, además la mejora en las propiedades que posee lo vuelve un excelente material para ser utilizado en packaging activo compensando los problemas que posee el PHB en las propiedades de barrera y añadiendo la propiedad antibacteriana.

# Capítulo 3

## Objetivos

### 3.1. Objetivo general

Preparar y caracterizar nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> para analizar su potencial uso en packaging activo.

### 3.2. Objetivos específicos

- Obtener MoS<sub>2</sub> exfoliado mediante técnica de exfoliación líquida y optimizar el proceso.
- Mediante técnica de mezclado en solución obtener nanocompuestos de PHB con MoS<sub>2</sub> preparadas por sonicación en presencia de quitosano con un buen grado de dispersión.
- Caracterizar el grado de dispersión de las partículas en los nanocompuestos mediante microscopia, tanto electrónica como óptica, así, validar su importancia en la variación de las distintas propiedades de interés.
- Estudiar las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera, biodegradables y antibacterianas de los nanocompuestos para medir su grado de mejora en relación al polímero original.

# Capítulo 4

## Metodología

### 4.1. Materiales

En el desarrollo de la presente memoria se utilizó Polihidroxibutirato de origen natural (Sigma Aldrich, peso molecular 290.000 g/mol), polvo de disulfuro de molibdeno (IV) (Sigma Aldrich, tamaño de partículas menor a 2  $\mu\text{m}$ , 99 % de pureza, densidad de 5,06g/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), etanol de grado técnico, cloroformo y agua destilada (suministrada por el Laboratorio de Polímeros de la FCFM-Universidad de Chile).

Mientras que los instrumentos utilizado corresponden a una balanza analítica Precisa 100A-300M para las mediciones de masa, un agitador magnético VELP AREC.X para la mezcla de las soluciones, un equipo Sonics Materials VC-505 para las sonicaciones por ultrasonido, una centrífuga Hanil Supra 22K usada en las centrifugaciones y una estufa de vacío Heraeus VTR 5022 en el secado.

### 4.2. Exfoliación de MoS<sub>2</sub>

La exfoliación de MoS<sub>2</sub> se realizó mediante el método de exfoliación líquida utilizando una solución ácida al 1 % con quitosano como solvente. Para esto inicialmente se mezclan 990 ml de agua desmineralizada con 10 ml de ácido de acético y 665 mg de CS mediante agitación magnética por 1 hora a temperatura ambiente de 24°C. Una vez disuelto el quitosano en la solución se añaden 2 g de MoS<sub>2</sub> para alcanzar una relación 3:1 de masa entre este y el quitosano. Esta solución se mezcla mediante agitación magnética por aproximadamente 15 minutos para dispersar el disulfuro de molibdeno en la solución. Transcurrido el tiempo la solución se sonica en un sonicador de cañón por 4 horas en régimen 15 seg on 15 seg off para separar las láminas del dicalcogenuro de transición.

Una vez sonicada la solución se verte en 2 vasos con igual cantidad másica estos se centrifugan a 2000 RPM por 15 minutos, pasado el tiempo el sobrenadante de la primera centrifugación se verte en 2 vasos idénticos con similar cantidad másica y se vuelven a centrifugar a 8000 RPM por 20 minutos. La primera centrifugación tiene como fin la separación de aglomerados de capas de MoS<sub>2</sub> que no fueron exfoliadas en el proceso de sonicación, mientras que la segunda la separación del disulfuro de molibdeno exfoliado de la solución.

Separado el precipitado se deja secar en los mismo recipientes en estufa a 50°C, para luego ser separado de las paredes del recipiente, obteniendo así, MoS<sub>2</sub> exfoliado seco. A lo largo de esta investigación se realizaron variantes a este método, las que se presentan con su debida justificación en Sección 5.1.

### 4.3. Caracterización nanopartículas

Para la caracterización de las nanopartículas se realizó espectrofotoscopia UV-VIS sobre una muestra de 3 ml del sobrenadante de la primera centrifugación, utilizando como referencia la solución de ácido acético al 1% p/p. De forma adicional, se realizaron ensayos para evidenciar si existen cambios una vez secadas y vueltas a dispersar las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> exfoliadas, para esto se dispersaron mediante sonicación en baño durante 15 minutos 2,5 mg de MoS<sub>2</sub> exfoliado en 25 mg de solución de ácido acético al 1% p/p. Análogamente, para evidenciar el cambio se realizó el mismo procedimiento con el *bulk* de las partículas. Complementado en análisis se efectuó la técnica de espectroscopía RAMAN en 15 mg de partículas, tanto exfoliadas como en estado de *bulk*. Además, se realizaron pruebas de difracción de rayos X (XRD) en ambas muestras: nanoláminas exfoliadas de MoS<sub>2</sub> y al *bulk*.

### 4.4. Preparación de nanocompósitos PHB/MoS<sub>2</sub>

En la fabricación de films de PHB/MoS<sub>2</sub> con cargas de 0,3, 0,5, 1 y 3% se utilizó el método de mezclado en solución utilizando cloroformo como solvente. Con este fin se preparan 2 soluciones A y B. La solución A consiste en la disolución de 2,5 g de PHB en 50 ml de cloroformo mediante agitación magnética a 400 RPM y una temperatura de 80°C por 1 hora, mientras que la solución B se compone de la dispersión de 7,5 12,5, 25 y 75 mg de MoS<sub>2</sub>, según el film de nanocompósito a fabricar, en 10 ml de la mezcla de cloroformo y DMF en razón 4:1 por medio de sonicación en baño durante 1 hora.

Preparadas ambas soluciones se verte la solución B en A y se mezclan por agitación magnética a 400 RPM a temperatura ambiente por 1 hora para dispersar el MoS<sub>2</sub> en el polímero. A continuación, la solución se sonica en baño por 10 minutos con el fin de mejorar la dispersión del relleno. Finalmente, terminada la sonicación la solución se verte en placa petri y se deja evaporar el solvente a temperatura ambiente por 1 día, obteniendo los films de nanocompósitos.

### 4.5. Caracterización nanocompósitos

Para el estudio de las propiedades de los nanocompósitos de PHB/MoS<sub>2</sub> se realizaron los ensayos descritos a continuación.

#### 4.5.1. Análisis espectrométrico y microscópico

Para caracterizar el disulfuro de molibdeno presente en los nanocompósitos se estudiaron los modos vibracionales y el grado de exfoliación del compuesto inorgánico en la matriz polimérica mediante un ensayo de espectroscopia RAMAN en un espectrómetro WITec Alpha

300-RA para cada una de las concentraciones de relleno. Para complementar este análisis se realiza una espectrofotometría UV-VIS en un espectrofotómetro Rayleigh UV-1601 para cada muestra de nanocompuesto. Del mismo modo, para conocer información estructural de estos se realizó una difracción de rayos X sobre los films para cada concentración a través de un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, con radiación  $\text{Cu K}\alpha$ .

Análogamente, para medir el grado de dispersión del relleno en la matriz polimérica se realizó un estudio mediante microscopía óptica con una cámara Leica MC 170 HD, en un microscopio Leica modelo 020-520.007 a un aumento de x20. Se efectuó el ensayo para films de todas las cargas del compuesto inorgánico. Las imágenes obtenidas se procesaron en el software ImageJ por medio de un filtro binario y la función análisis de partículas del mismo. Finalmente, para estudiar la topografía de los films se realizó un análisis de rugosidad mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

### 4.5.2. Propiedades mecánicas

En relación al estudio de las propiedades mecánicas de las nanocompuestos de PHB/ $\text{MoS}_2$  se realizaron ensayos de tracción-deformación para cada concentración de relleno, inclusive el PHB en forma de comparación, en un equipo Instron®, modelo EMIC 23-5D. Para esto se utilizó la norma ASTM D1708/84 [61] válida para films de espesores menores a 1 mm. La tasa de alargamiento del ensayo se cálculo mediante la Ecuación (4.1), donde  $v$  corresponde a la tasa de alargamiento y  $l_o$  al largo de la probeta.

$$v = 1,3 \times 10^{-4} \cdot l_o \quad (4.1)$$

Las probetas de los films se realizaron mediante troquelado con las medidas indicadas en la norma ya mencionada. Así, se realizaron 3 pruebas para cada concentración de  $\text{MoS}_2$  en el nanocompuesto de los que se reportan el promedio y la desviación estándar.

### 4.5.3. Propiedades térmicas

La estabilidad térmica de los nanocompuestos se obtuvo mediante un análisis termogravimétrico (TGA) bajo efecto de atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) en el equipo "TG 209 F1 Libra" marca Netzsch. Las muestras con un peso aproximado de 4 mg se depositaron en el equipo y se sometieron a un flujo de gas de 20 ml/min, con una tasa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $500^\circ\text{C}$ , registrando la masa de las muestras en todo momento.

Para el análisis de la cristalinidad, entalpías y temperaturas de cambio de fase de los nanocompuestos se realizaron mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo DSC Instruments Q2000. Para esto muestras de 10 mg de los nanocompuestos se sometieron a 3 ciclos térmicos diferentes. El primero constó de un calentamiento desde  $20$  a  $270^\circ\text{C}$ , manteniendo esta temperatura por 3 minutos, el segundo de un enfriamiento de  $270$  a  $20^\circ\text{C}$  manteniendo la última temperatura nuevamente por 3 minutos y un tercero de un calentamiento hasta  $270^\circ\text{C}$ . El ensayo se realizó a una tasa de calentamiento y enfriamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y con flujo de nitrógeno a una tasa de  $60$  ml/min.

#### 4.5.4. Permeabilidad al vapor de agua

Las propiedades de permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> fueron medidas mediante el método *Dry cup* [62]. Este consiste en recipientes cerrados herméticamente con una película del material a estudiar, en este caso nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub>, que en su interior contienen 2 g de óxido de fósforo (V) que actúa como agente de secado. El conjunto del sistema se introduce en una cámara de acrílico con una humedad relativa del 99,9% y una temperatura que oscila entre los 25 y 30°C. Se mide la masa de cada recipiente en una balanza analítica antes de iniciado el ensayo y se toman mediciones diarias de la masa de los contenedores durante 2 semanas, velando por que la hora de la medición sea similar para todas. Así, el incremento en la masa del sistema contenedor, film y óxido de fósforo se traduce en el vapor de agua que permeó la barrera del film y reaccionó con el P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. El ensayo se realizó para todos los nanocompuestos, incluido el polímero blanco, con 3 repeticiones de cada uno. Medidas las masas para cada día se elaboró un gráfico que relaciona el aumento en masa de cada contenedor versus el tiempo transcurrido. Así, obteniendo la pendiente se puede utilizar la Ecuación (4.2) y calcular la permeabilidad al vapor de agua para cada film.

$$WVTR = \frac{d}{A \cdot P_{sat} \cdot HR} \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) \quad (4.2)$$

Donde  $d$  corresponde al espesor de cada film,  $A$  es el área efectiva de cada muestra,  $P_{sat}$  es la presión de saturación del agua a la temperatura respectiva del sistema,  $HR$  es la humedad relativa en el interior de la cámara de acrílico y  $dm/dt$  es la pendiente del gráfico mencionada anteriormente. De las pruebas realizadas se reportó el promedio y desviación estándar para cada nanocompuesto.

#### 4.5.5. Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno se midió mediante el equipo de permeabilidad de gases Lyssy modelo L100-500. Para esto se prepararon films de PHB/MoS<sub>2</sub> a las concentraciones de análisis con tamaños de 10x10x0,01 cm<sup>3</sup> y se colocaron en las cámaras del equipo mediante aplicación de grasa de vacío en sus bordes. A continuación la cámara fue sellada y se aplicó vacío durante 2 horas. Terminado el proceso, se liberó un flujo de oxígeno de 10 ml/min. Así, se determina la permeabilidad como la diferencia de presión entre los 2 lados del nanocompuesto. Se realizaron 3 ensayos por cada muestra y se reportó el promedio y desviación estándar para cada una.

#### 4.5.6. Ángulo de contacto

Se determinó el ángulo de contacto mediante el método de gota estática. Este consiste en depositar en la superficie del film a estudiar una gota de agua destilada con un volumen aproximado de 0,2 ml. A continuación, se captura una imagen del perfil de la gota y mediante un software de edición de imágenes, en este caso ImageJ con el plug-in *Contact Angle*, se obtiene el ángulo de contacto entre la gota y la superficie. Para este ensayo se realizaron 5 mediciones por muestra y se reportan los promedios y desviaciones estándar de cada una.

#### 4.5.7. Análisis de biodegradabilidad

Para analizar la biodegradabilidad de los nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> se utilizó la norma ISO 20200 [53] para simular el grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje. Para esto se prepararon films de nanocompuestos con dimensiones de 25x25x0,1 mm<sup>3</sup>, los que son secados por una noche a 40°C. A continuación, se entierran a una profundidad entre 4 y 6 cm en una tierra compuesta por 40 % p/p de aserrín, 30 % p/p de alimento de conejo, 10 % p/p de maicena, 10 % p/p de compost, 5 % p/p de azúcar, 4 % p/p de aceite de maíz, y 1 % p/p de urea. Finalmente, a los residuos sólidos sintéticos se les añade agua destilada en una proporción 45:55. El sistema se sometió a degradación aeróbica a temperatura constante de 50°C en un circuito de aire por 70 días. Cada 7 días se sacaron los films y se secaron a 40°C por 24 horas para ser pesados. Así, la biodegradación se calcula como:

$$S = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Donde  $S$  corresponde al porcentaje de biodegradación,  $W_0$  a la masa inicial del film y  $W_t$  a la masa en tiempo  $t$  del film. Para el ensayo se realizaron 3 repeticiones para cada film y se reportan los promedios y desviaciones estándar de cada una.

#### 4.5.8. Actividad antibacteriana

El carácter antimicrobiano de las muestras preparadas fue analizado en el laboratorio de microbiología de la Universidad Católica de Valparaíso utilizando la norma internacional ISO 22196:2011, para plásticos y superficies no porosas. Para ello, se detectó la cantidad de células viables a las 6, 8 y 24 horas de incubación de *Salmonella Typhi* y *Listeria monocytogenes* en las muestras. Las pruebas fueron realizadas en triplicado, reportándose su promedio.

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

# Capítulo 5

## Resultados y discusiones

A continuación se presentan los resultados y discusiones de la preparación y caracterización de la exfoliación de MoS<sub>2</sub> y de los nanocompósitos de PHB/MoS<sub>2</sub>

### 5.1. Exfoliación MoS<sub>2</sub>

Como se mencionó en sección 4.2 se utilizó el método de exfoliación líquida mediante solución ácida de agua destilada y ácido acético al 1% en presencia de quitosano (CS). En Figura 5.1 se aprecia el espectro UV-VIS de las partículas exfoliadas en el sobrenadante de la primera centrifugación, que se compara con el espectro del MoS<sub>2</sub> en estado de *bulk*, así, el primero presenta una absorbancia menor a medida que aumenta la longitud de onda en comparación al segundo. Cabe destacar, que los peaks presentes en el espectro del sobrenadante a 619 y 676 nm válida la exfoliación del bulk en nanoláminas de pocas capas, pues los 2 peaks característicos para el MoS<sub>2</sub> exfoliado se deben encontrar entre los 600 y 700 nm y a longitudes de onda menor que el *bulk*, siendo en este caso 643 y 701 nm [63]. Lo que corrobora el procesos de exfoliación en medio ácido asistido con CS.

Estos resultados se justifican por las características del CS y los efectos de la sonicación. La primera, ya que el biopolímero solo puede ser disuelto en medios ácidos con pH menor a 6. Además, por la presencia de grupos amino en su estructura es susceptible a ser ionizado en estos medios, formando cationes [64]. El segundo, en la etapa de sonicación por ultrasonido, el solvente es expuesto a ondas sonoras que circulan a través de este generando progresivamente compresiones y descompresiones. Este ciclo de expansión puede crear burbujas o vacíos en el líquido lo que genera el fenómeno de cavitación. Así, Cuando una burbuja colapsa cerca de una partícula de MoS<sub>2</sub>, debido a las altas temperaturas y presiones que acompañan este proceso, se desarrollan chorros de líquidos a alta velocidad que crean defectos en la superficie del sólido provocando la fragmentación de las partículas, mediante separación de las láminas de la estructura y el corte de estas en partículas de menor tamaño [46].

Las capas de la estructura del MoS<sub>2</sub> al ser sometidas al efecto de ultrasonido tienden a agruparse por su naturaleza hidrofóbica y la acción de las fuerzas de Van der Waals, volviendo a apilarse y anulando la exfoliación. Aquí, el quitosano juega un rol clave, pues al ionizarse en cationes interactúa con las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> cargadas negativamente adsorbiéndose en su superficie. Dicha coacción electrostática es posible gracias a la nube electrónica polarizable de átomos de azufre superficiales en las capas de MoS<sub>2</sub>, 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 [65][66]. De esta forma, se nulifica la atracción por fuerzas de Van de Waals e impidiendo la unión entre las capas [67].

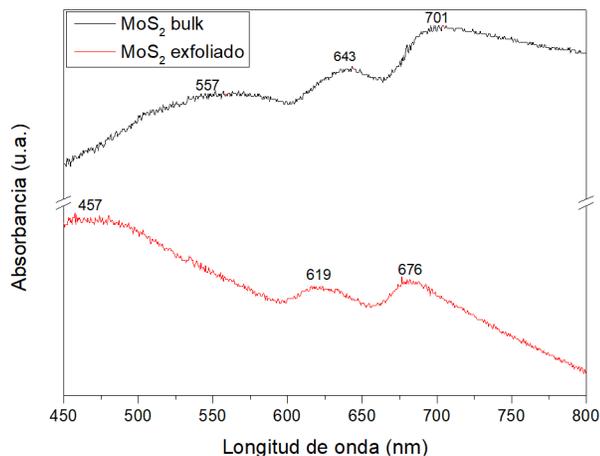


Figura 5.1: Espectro UV-VIS MoS<sub>2</sub> sobrenadante 1<sup>ra</sup> centrifugación y bulk

Ahora bien, a pesar de la exfoliación de nanoláminas en solución, una vez secado el barro de la segunda centrifugación para obtener polvo de nanoláminas, este se dispersó nuevamente en solución ácida para analizar su comportamiento. El espectro UV-VIS de este análisis se aprecia en Figura 5.2. De aquí, destaca la presencia de 2 peaks a 632 y 690 nm, junto con un corrimiento de las longitudes de onda de estos hacia las longitudes de onda del espectro de MoS<sub>2</sub> *bulk*, pero sin sobrepasar el tercer peak los 700 nm, por ende, se estima que las partículas se apilaron, mas poseen una cantidad de capas menor en comparación a su estado base. Este efecto dificulta su uso en el posterior proceso de mezclado en solución para fabricar los nanocompósitos de PHB/MoS<sub>2</sub>, pues se estaría añadiendo el relleno inorgánico en un estado similar al *bulk*, lo que implicaría una menor área superficial y, por consiguiente, una menor dispersión.

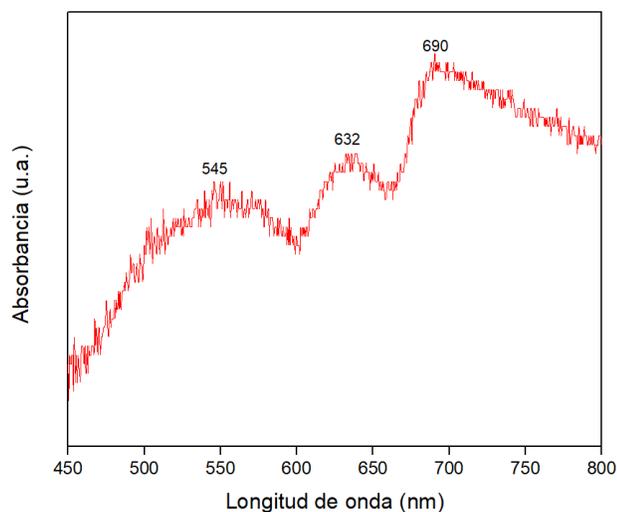


Figura 5.2: Espectro UV-VIS MoS<sub>2</sub> exfoliado y dispersado en medio ácido

Según lo señalado por Nguyen y colaboradores [68] este comportamiento se puede explicar por la tendencia de las nanoláminas a apilarse luego del proceso de secado, producto de la eliminación de la mayor parte de CS de la superficie de estas, lo que provoca nuevamente la interacción mediante fuerzas de Van der Waals. Para evitar este comportamiento se planteó la nueva dispersión del sedimento de la segunda centrifugación en un medio diferente de agua, para que la hidrofobicidad del MoS<sub>2</sub> no facilite la aglomeración de las partículas, seguido de una evaporación del solvente por temperatura. Así, el solvente escogido fue el etanol por su menor punto de ebullición en relación al agua, lo que disminuiría el tiempo en la evaporación del solvente y dejaría menos tiempo para la apilación de las nanoláminas del compuesto inorgánico.

Así, se desarrolló el siguiente método: las partículas obtenidas de la decantación de la segunda centrifugación se dispersaron en un vaso de precipitado con 250 ml de etanol, para mejorar la dispersión y la separación de las nanoláminas que se pudieron haber agrupado en el proceso. La solución se sonica por ultrasonido en un sonicador de baño por 1 hora. A continuación, con el fin de eliminar las posibles aglomeraciones que aún persistan, la solución se deja decantar por un tiempo aproximado de 3 días para rescatar el sobrenadante que es vaciado en una placa petri y secado a 75°C, obteniendo, de esta forma, polvo de MoS<sub>2</sub> exfoliado. En Figura 5.3 se puede apreciar el espectro del polvo de MoS<sub>2</sub> disperso en solución ácida exfoliado por el nuevo método .

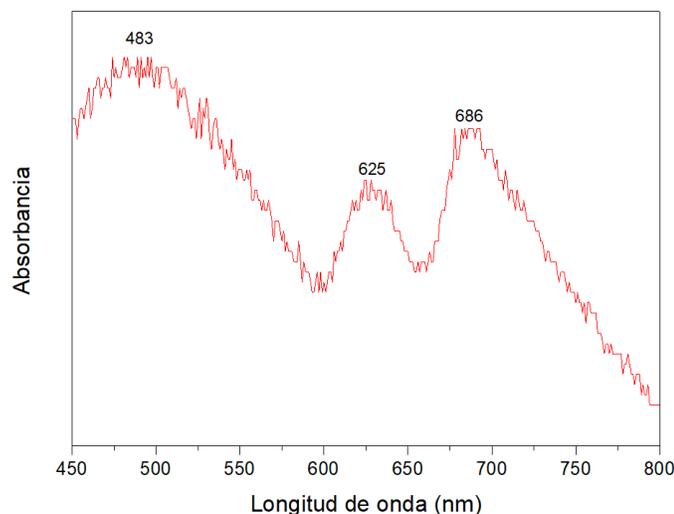


Figura 5.3: Espectro UV-VIS MoS<sub>2</sub> exfoliado con nuevo método y dispersado en medio ácido

Al comparar el espectro UV-VIS del nuevo método de secado con el original se puede evidenciar el cambio en su comportamiento, las partículas obtenidas con el nuevo método presentan peaks a 625 y 686 nm y una absorbancia descendente en relación al primer peak de 483 nm, por tanto, se corrobora la correcta exfoliación de estas al ser secadas. Sin embargo, en relación al espectro del MoS<sub>2</sub> exfoliado de la primera centrifugación el tercer peak presenta una absorbancia mayor que el segundo, lo que puede evidenciar la existencia de partículas con estructuras de multicapas, pero con menos cantidad de láminas que las obtenidas por el método original.

A pesar de los resultados obtenidos, el rendimiento en relación al método original disminuyó desde aproximadamente un 15%, para el método original, a un 5% para el nuevo método, lo que se traduce en la obtención de 300 y 100 mg respectivamente. Esta diferencia se debe a la pérdida de partículas MoS<sub>2</sub> en el proceso de dispersión posterior a la segunda centrifugación y a las sedimentadas en la decantación. Sin embargo, la cantidad por batch obtenida puede ser utilizada a escala de laboratorio.

Para la corroboración de los resultados obtenidos en la exfoliación se dispersaron en agua destilada a una concentración del 10% p/v, mediante sonicación, los polvos de partículas de MoS<sub>2</sub> en *bulk* y los obtenidos mediante exfoliación por el método original y el método nuevo. Las soluciones con dispersión del compuesto inorgánico se dejaron decantar, en caso que las partículas se encuentren exfoliadas se mantendrán estables, mientras que las partículas con mayor cantidad de capas decantarán en poco tiempo. En Figura 5.4 se puede apreciar que al cabo de 7 días las partículas que se encontraban en estado de *bulk* precipitaron totalmente, mientras que las partículas exfoliadas por el método original comenzaron a decantar disminuyendo la intensidad del color. Sin embargo, estas se mantuvieron igual tras el paso de 21 días, lo que implica que dentro de estas existen partículas que se exfoliaron con menor cantidad de capas. En contraposición, las partículas de MoS<sub>2</sub> exfoliadas por el nuevo método se mantuvieron estables en la dispersión sin presentar un mayor cambio en su coloración al cabo de 21 días, lo que evidencia partículas con menor cantidad de capas en comparación al método original y, por consiguiente, una exfoliación exitosa.

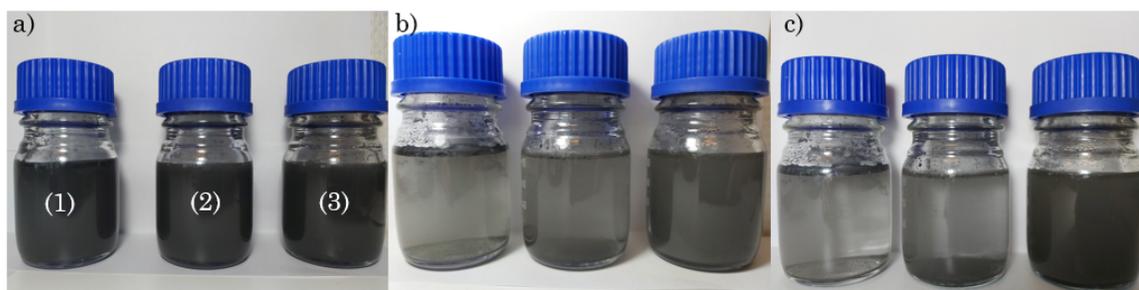


Figura 5.4: Imágenes de MoS<sub>2</sub> en (1) *bulk*, (2) exfoliado por método original y (3) exfoliado por nuevo método dispersos en agua destilada para a) tiempo inicial, b) 7 días transcurridos y c) 21 días transcurridos

Ahora bien, para conocer más detalles sobre la exfoliación de las partículas de MoS<sub>2</sub> se realizó un análisis por espectroscopia RAMAN. En Figura 5.5 se aprecian los espectros obtenidos para las partículas exfoliadas por ambos métodos y se comparan con partículas de MoS<sub>2</sub> en estado de *bulk*. En esta técnica la disminución en el número de capas de las partículas del compuesto inorgánico se evidencia en una disminución en la distancia del número de ondas ( $\Delta v$ ) entre los peaks de los modos vibracionales in-plane ( $E_{2g}^1$ ) y out-plane ( $A_{1g}$ ) en comparación a partículas en estado de *bulk*. Este comportamiento se explica debido al debilitamiento de las fuerzas de Van der Waals entre las capas del compuesto y la presencia de adsorbentes (CS) en la superficie de las láminas [67].

Así, a partir de Figura 5.5 se puede apreciar que la diferencia en el número de onda para los peaks de los modos vibracionales  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  de MoS<sub>2</sub> en estado de *bulk*, exfoliado por el método original y nuevo método, fueron de 26,9, 25,6 y 25,6 cm<sup>-1</sup> respectivamente, eviden-

ciado en las líneas segmentadas que pasan por los picos del MoS<sub>2</sub> *bulk*. Por medio de estos resultados se evidencia la disminución en las capas de las partículas del compuesto inorgánico, sin embargo, estas no alcanzan el estado de monocapa, pues por bibliografía las partículas de MoS<sub>2</sub> completamente exfoliadas presentan una diferencia entre los modos vibracionales cercana a 24 cm<sup>-1</sup> [69]. Por tanto, se puede estimar que la estructura de las partículas exfoliadas por ambos métodos coinciden en múltiples capas, pero con menor número que las partículas del compuesto inorgánico en estado de *bulk*.

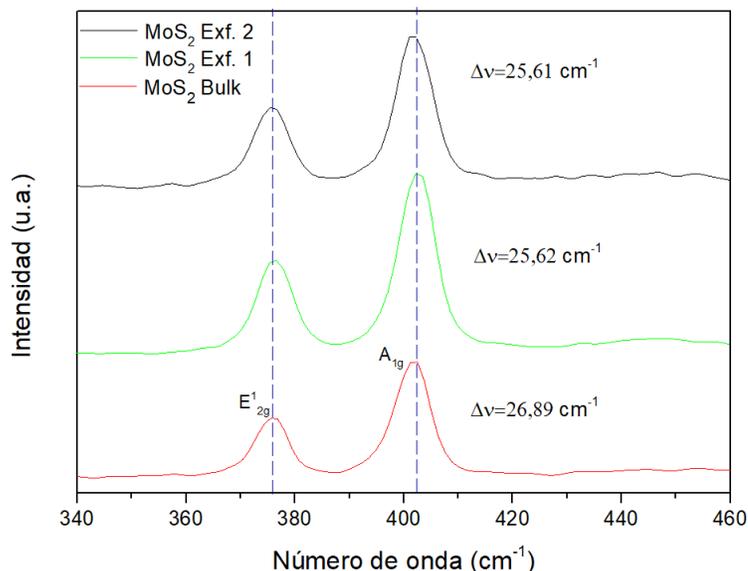


Figura 5.5: Espectro RAMAN de partículas de MoS<sub>2</sub> en *bulk*, exfoliadas por el método original (1) y por el método nuevo (2).

En este sentido, para conocer de mejor manera la estructura de las nanopartículas resultantes se realizó un ensayo de difracción de rayos X (DRX). El MoS<sub>2</sub> presenta un peak característico en el ángulo de 14,4°, que corresponde a reflexiones del plano (002), la intensidad asociada a este peak indica la aglomeración de planos cristalinos de las partículas presentes en esa dirección. Así, la disminución en la intensidad del peak se asocia a una menor cantidad de nanoláminas en la estructura del disulfuro de molibdeno [70].

En Figura 5.6 se aprecian los resultados de la difracción de rayos X para las partículas de MoS<sub>2</sub> exfoliadas por el método original y nuevo, en comparación a las encontradas en estado de *bulk*. De aquí, se evidencian los peaks para el compuesto inorgánico en *bulk* en los ángulos 14°, 32°, 33°, 39°, 44°, 49°, 58°, 60° y 70°, que corresponden a los planos en los índices de Miller (002), (100), (101), (103), (006), (106), (110), (008) y (108) respectivamente. En comparación, el MoS<sub>2</sub> exfoliado por el método original presenta los mismos picos pero con variada intensidad y el exfoliado por el nuevo método solo presenta los picos en los ángulos de 14°, 32°, 39°, 44°, 49°, 58° y 60°, que corresponden a los planos en los índices de Miller (002), (100), (103), (006), (106), (110) y (008) respectivamente.

En relación a los valores obtenidos por el peak del plano (002), los planos de los ángulos adyacentes entregan información sobre la cristalinidad del compuesto inorgánico, una disminución en la intensidad de estos se relaciona directamente con la disminución de las capas en las partículas [71]. Adicionalmente, se evidencia una gran disminución en la intensidad y

el ancho del plano (002) para las partículas exfoliadas con el nuevo método, lo que intuye una disminución en la cantidad de láminas presentes en su estructura. En contraposición, las partículas exfoliadas por el método original presentaron un incremento en la intensidad del plano (002), lo que podría deberse a la ausencia de partículas en estado de monocapa y validaría el efecto de agrupación posterior al secado por el método tradicional, producto de la sustracción del exceso de quitosano en la segunda centrifugación.

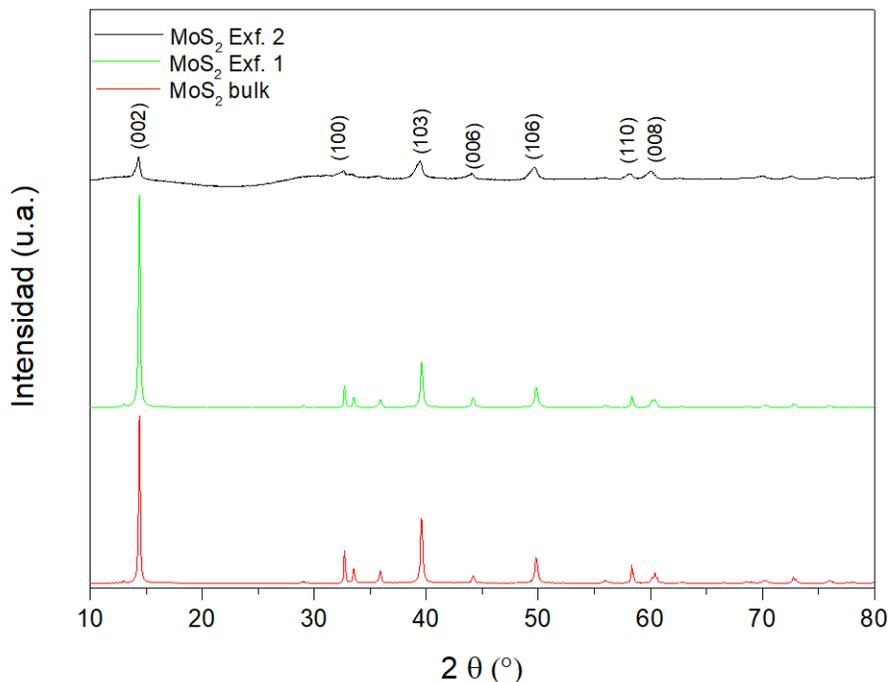


Figura 5.6: Espectros de difracción de rayos X para MoS<sub>2</sub> en *bulk*, exfoliado por método original (1) y por nuevo método (2).

Ahora bien, a partir de la difracción de rayos X se puede obtener mayor información sobre el tamaño de los cristalitas en la estructura de las partículas de MoS<sub>2</sub> y, por consiguiente, una aproximación del número de láminas en cada una. Para esto se utilizó la ecuación de Scherrer, ilustrada en Ecuación (5.1) [72].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (5.1)$$

Donde D es el tamaño promedio de los dominios cristalinos ordenados; k es un factor adimensional que depende de la forma de los cristalitas, en este caso se considera 0,9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la difracción de rayos X para un difractómetro con radiación Cu K, de valor 0,154 nm,  $\beta$  corresponde a la línea de ensanchamiento ubicada en la mitad de la máxima intensidad del peak (FWHM) en radianes y  $\theta$  corresponde al ángulo de Bragg. Para este cálculo es necesario conocer el parámetro  $\beta$ , por tanto mediante el software Origin se realiza el cálculo de ensanchamiento de los peaks. En Figura 5.7 se aprecian los resultados para cada tipo de MoS<sub>2</sub>.

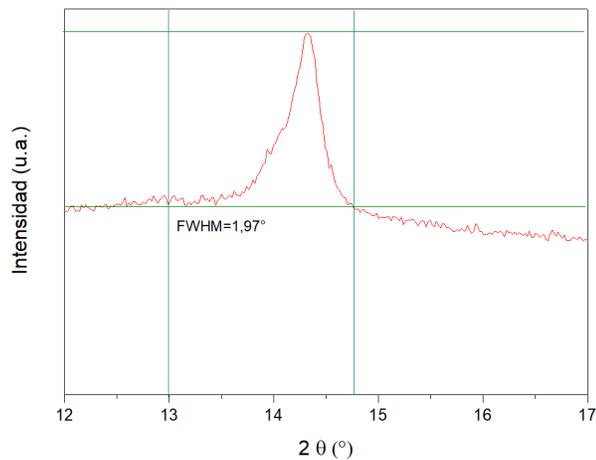
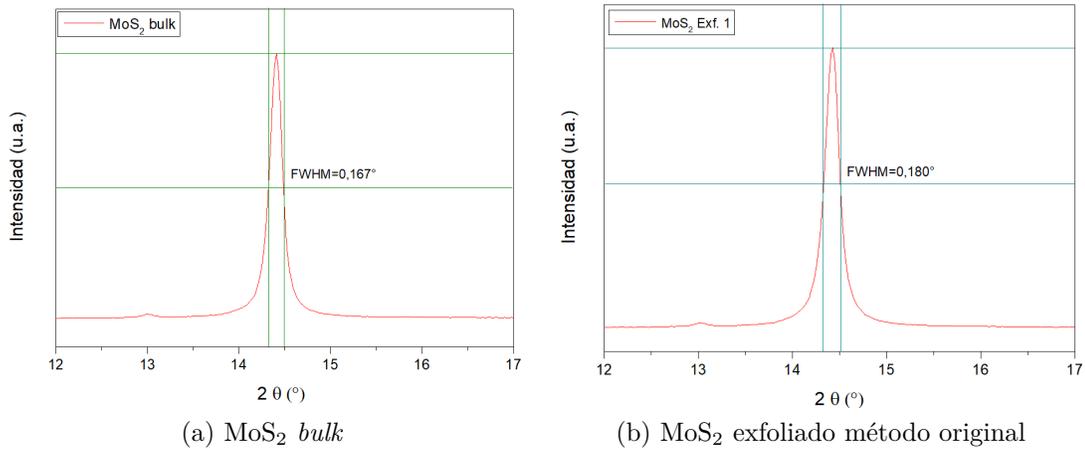


Figura 5.7: (c) MoS<sub>2</sub> exfoliado nuevo método

Para el cálculo del número de láminas se debe dividir el tamaño de los cristalitas por la distancia interlaminar de las capas. Este valor corresponde a 6,5 Å, dato obtenido mediante imágenes de microscopía de fuerza atómica [73]. El detalle del cálculo del tamaño de los cristalitas y la cantidad de láminas se encuentra en Anexo 8.1. Así, el resultado de los cálculos se encuentra en Tabla 5.1

Tabla 5.1: Resultados del cálculo de espesor promedio de cristalitas y número de láminas.

Muestra	Tamaño cristalito (nm)	Número de láminas
MoS <sub>2</sub> <i>bulk</i>	49.3	75
MoS <sub>2</sub> Exf. 1	46,1	70
MoS <sub>2</sub> Exf. 2	4,2	7

A partir de los resultados obtenidos de DRX se validan los resultados anteriores, evidenciando una disminución en las capas para los 2 métodos de exfoliación, sin embargo, manteniendo su estructura de múltiples capas, como se deducía a partir de la espectroscopia RAMAN para las muestras. A pesar de esto, las curvas obtenidas por espectroscopia RAMAN no reflejan la cantidad de láminas obtenidas por la ecuación de Scherrer, lo que demuestra

que es un método que refleja tendencias más que resultados precisos. Por tanto, se sugiere complementar estos resultados con un ensayo de microscopia electrónica de barrido (SEM) para obtener mayor información sobre la morfología de las partículas.

En el caso de las partículas exfoliadas por el método original la disminución de las láminas de su estructura en comparación a las partículas de  $\text{MoS}_2$  es prácticamente insignificante, por tanto, se válida la teoría que la pérdida de la mayoría del quitosano producto de la segunda centrifugación provoca la reagrupación de las capas al disminuir la cantidad de solvente. Esto se debe a la disminución de la fuerza de interacción proveniente de la adsorción de los cationes de CS en la superficie de las láminas, producto de la menor concentración de estos, implicando la unión por interacción de fuerzas de Van der Waals entre las capas.

La disminución del promedio de láminas de las partículas exfoliadas por el nuevo método en relación al bulk, valida la dispersión de estas en un medio distinto al agua para evitar su unión en el proceso de secado. Ahora bien, la cantidad promedio de láminas implica que el secado en solución no impide en su totalidad la unión de las capas, sin embargo, para los fines con que se prepararon, la existencia de múltiples capas no es un inconveniente, pues el método utilizado en la preparación de los nanocompuestos implica una dispersión de las partículas en otro medio y su posterior sonicación por ultrasonido, por lo cual, se espera que las partículas presenten aún menos láminas en la matriz polimérica, de todas formas la disminución aproximada de un 90% de las capas en la estructura del  $\text{MoS}_2$  ya implica una mejora en sus propiedades en relación al estado de *bulk*, lo que valida el procedimiento realizado.

## 5.2. Caracterización de nanocompuestos PHB/ $\text{MoS}_2$

### 5.2.1. Dispersión

Como se mencionó en sección 4.4, los nanocompuestos se prepararon mediante la técnica de mezclado en solución, utilizando cloroformo como solvente. Se escogió esta técnica producto de la mejor dispersión que presenta el relleno en la matriz polimérica, característica primordial para el comportamiento de todas las propiedades de estos, pues una mala dispersión interfiere con la estructura del polímero [74]. Para cuantificar el grado de dispersión del compuesto inorgánico en el biopolímero, se realizó microscopía óptica a los films resultantes. En Figura 5.8 se aprecian las imágenes obtenidas, donde las áreas con aglomeraciones o altas concentraciones de  $\text{MoS}_2$  presentan una tonalidad negra, mientras que la matriz polimérica una tonalidad clara. La diferencia de color entre las imágenes se explica por el ajuste de blancos y negros de la cámara, sin embargo, estas no tienen un impacto en el análisis posterior.

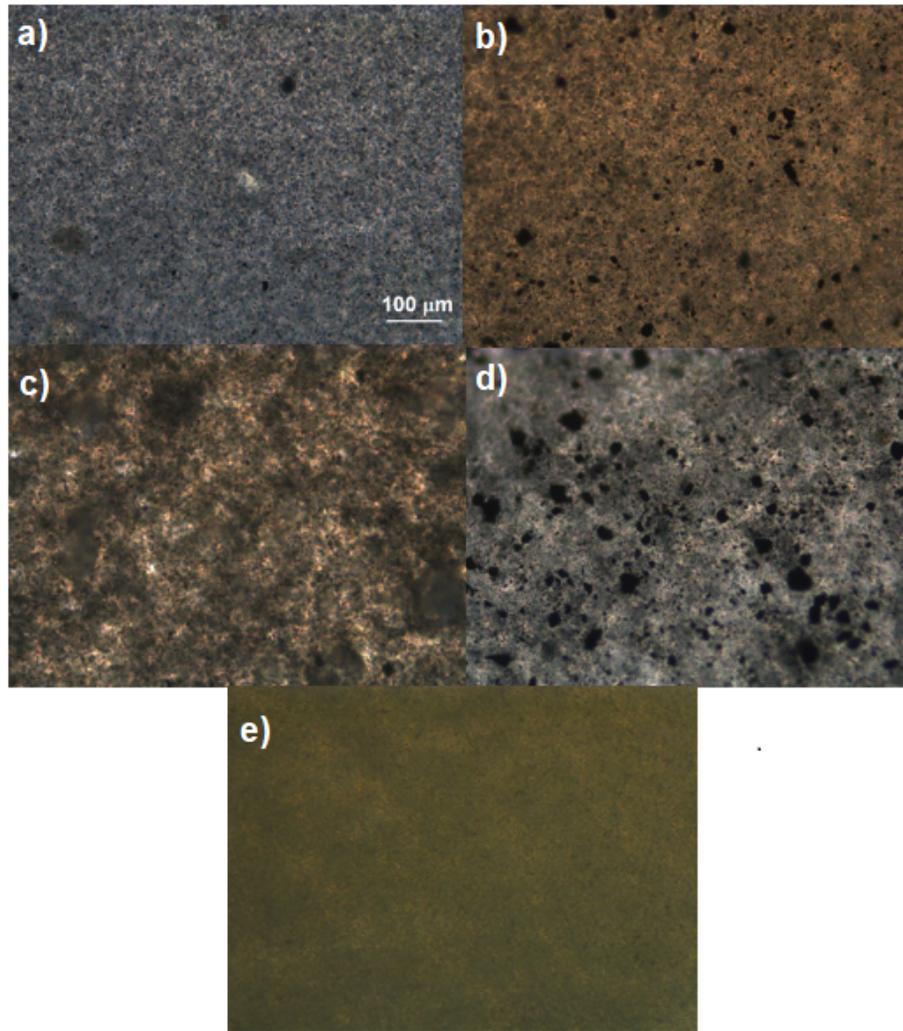


Figura 5.8: Imágenes obtenidas por microscopía óptica en aumento X20 para nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> al a) 0,3 %, b) 0,5 %, c) 1 % y d) 3 % y e) PHB prístino.

De las imágenes obtenidas se evidencia una buena dispersión en los nanocompuestos con porcentajes de carga de 0,3 % y 0,5 % con pequeños aglomerados visibles, estos se incrementan al aumentar la carga de relleno. Para los compósitos con carga de 1 % y 3 % se observa mayor aglomeración de las nanopartículas, este incremento se puede deber a la interacción entre las superficies de las capas exfoliadas y su unión mediante fuerzas de Van der Waals, ya que al existir mayor concentración en el medio, mayor es la posibilidad de interacción entre estas. Para realizar un análisis más exhaustivo se utilizó el software ImageJ para el cálculo aproximado de partículas del dicalcogenuro de transición y el área ocupada en la interfaz.

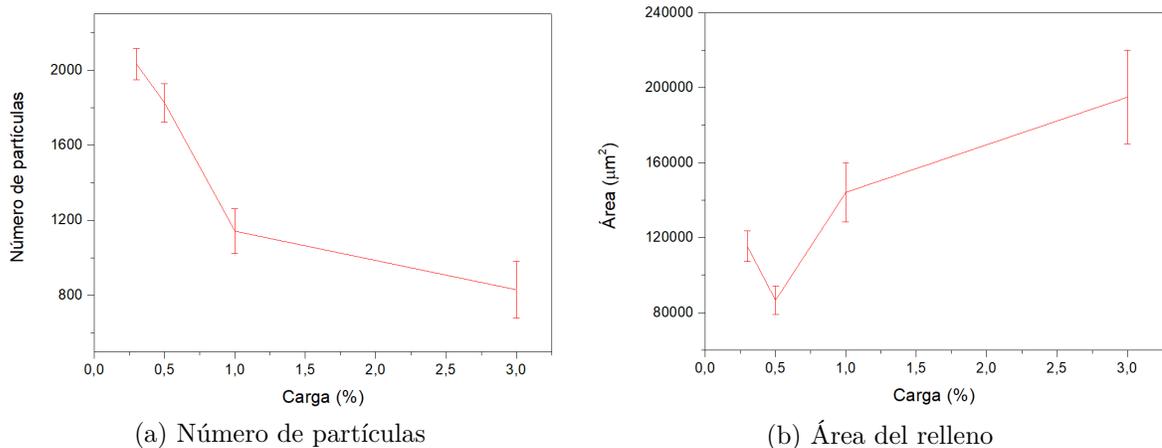


Figura 5.9: Aproximaciones obtenidos por análisis de microscopia óptica

Del análisis realizado se obtienen los gráficos presentes en Figura 5.9, con respecto al número de partículas y el área que estas ocupan en la muestra se evidencia lo expuesto con anterioridad, a medida que aumenta la carga del dicalcogenuro de transición en la matriz polimérica estos se unen disminuyendo el número de clusters presentes. Relacionando la cantidad de clusters con el área identificada en las muestras, se evidencia que la mejor dispersión ocurre con una carga del 0,5 %, pues el área obtenida por cantidad de clusters es la menor en relación con el resto de nanocompuestos. Ahora bien, las muestras con carga de 0.3 % poseen un grado de dispersión similar, en contraposición a los rellenos de 1 y 3 %, donde la considerable disminución de clusters y el aumento del área evidencia una mala dispersión, especialmente para los nanocompuestos con carga del 3 %. Cabe resaltar que el cálculo del número de partículas se realiza contando colores y circularidad de cada una por píxeles, por tanto, puede que no se consideren partículas muy pequeñas.

Análogamente a los resultados anteriores y lo expuesto en Sección 5.1, se sometieron las muestras de films de nanocompuestos a espectroscopia RAMAN con el fin de detectar el estado de agregación de las partículas de MoS<sub>2</sub> presentes en la matriz polimérica. Así, en Figura 5.10 se aprecia el espectro RAMAN de los distintos films de nanocompuestos comparados con el espectro del PHB y MoS<sub>2</sub> en *bulk*. Según lo entregado por el ensayo y en comparación a los valores obtenidos de espectroscopia para las partículas exfoliadas, la diferencia en el número de onda entre los modos vibracionales  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  ( $\Delta v$ ) para los 4 tipos de nanocompuestos es similar y corresponde a 25,6 cm<sup>-1</sup>, valores iguales a los obtenidos por las partículas en su exfoliación. Por tanto, en el proceso de mezclado no se evidencia un reagrupamiento de las láminas producto de las fuerzas de Van der Waals.

Ahora bien, comparando los peaks asociados al MoS<sub>2</sub> en los modos vibracionales  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$ , se aprecia un incremento de estos para todas las muestras de nanocompuestos, aproximadamente en 5 cm<sup>-1</sup>, junto con una disminución en la intensidad de estos, producto de la interacción con la matriz del PHB. La intensidad de estos peaks aumenta a medida que lo hace la concentración de MoS<sub>2</sub> en la matriz polimérica, pues a mayor cantidad de relleno la interacción con la estructura es mayor, lo que facilita su detección [75]. En este sentido, la inclusión de las partículas del compuesto inorgánico evidenció una disminución en los peaks característicos del espectro de RAMAN del PHB, los que a medida que aumenta el porcentaje de carga disminuyen aún más, siendo casi imperceptibles para los films con 3 % de relleno.

Este comportamiento permite inferir las aglomeraciones de MoS<sub>2</sub> en la estructura del polímero, pues según el estudio realizado por Furukawa y colaboradores [76] el peak presente en el número de onda de 432 cm<sup>-1</sup> representa las bandas cristalinas del polímero. Por tanto, una disminución en dicho peak implica una mayor cantidad de zona amorfa en la estructura, así, esta mayor cantidad de zona amorfa para los nanocompuestos de concentraciones más altas se explica por la aglomeración de partículas que interfieren con la estructura del PHB cite-Ramanexplicacion. Esto se condice con los resultados obtenidos mediante microscopía óptica.

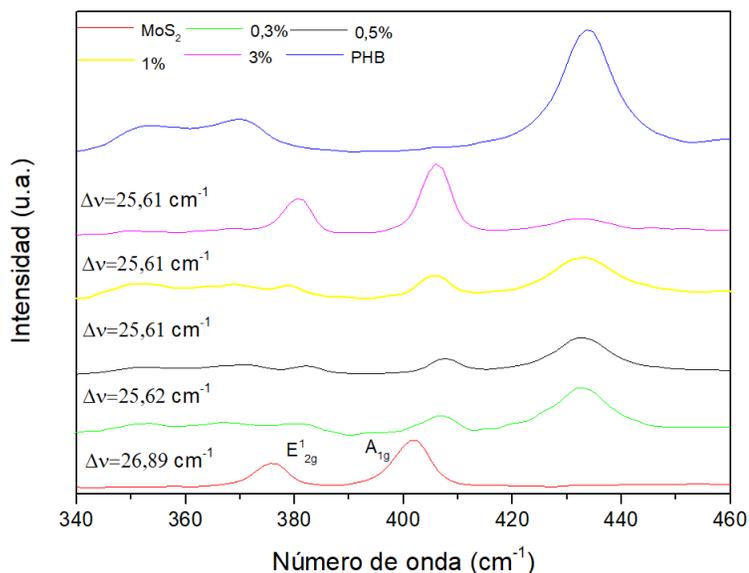


Figura 5.10: Espectroscopia RAMAN para los distintos films de nanocompuestos y MoS<sub>2</sub> en *bulk*

El último ensayo que se realizó para caracterizar la dispersión de las partículas de MoS<sub>2</sub> corresponde a difracción de rayos X. En Figura 5.11 se aprecia el resultado de este ensayo. Según los estudios realizados por Feng y colaboradores [77] y Chetri y colaboradores [78] la adición de MoS<sub>2</sub> a un polímero, en caso de poseer una buena compatibilidad y homogeneidad, impide la observación del peak característico de este (002). Así, de acuerdo a los resultados obtenidos se puede apreciar que en todos los espectros de los compósitos se encuentra la presencia del peak correspondiente al plano (002), pero con diferentes intensidades, siendo mucho más marcado para las concentraciones de relleno de 1 y 3 %, lo que válida los resultados anteriores de la presencia de mayor cantidad de aglomeraciones para estas concentraciones. En contraposición, el peak mencionado presenta una intensidad mucho menor para las cargas de 0,3 y 0,5 %, inclusive teniendo menor intensidad que los planos característicos del PHB para la carga de 0,5 %.

Así, se puede concluir que el PHB y el MoS<sub>2</sub> poseen una buena compatibilidad producto de la disminución del peak de MoS<sub>2</sub> para bajas concentraciones de relleno, sin embargo, para nanocompuestos con porcentajes de carga altos, las aglomeraciones interfieren en la estructura del polímero modificando los peaks del difactograma de rayos X.

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización de la dispersión del MoS<sub>2</sub> en los

nanocompuestos, se puede deducir que la sonicación por ultrasonido en la etapa de mezclado mejora la dispersión del relleno en el nanocompuesto final. Además, la evaporación del solvente a temperatura ambiente, proceso que se demora aproximadamente 24 horas, provoca la aglomeración del relleno para concentraciones más altas del compuesto inorgánico, pues la interacción de las láminas mediante fuerzas de Van der Waals es más probable ya que al estar en suspensión las partículas no exfoliadas tienden a decantar aglomerándose con mayor facilidad, lo que explicaría los resultados obtenidos en microscopía óptica.

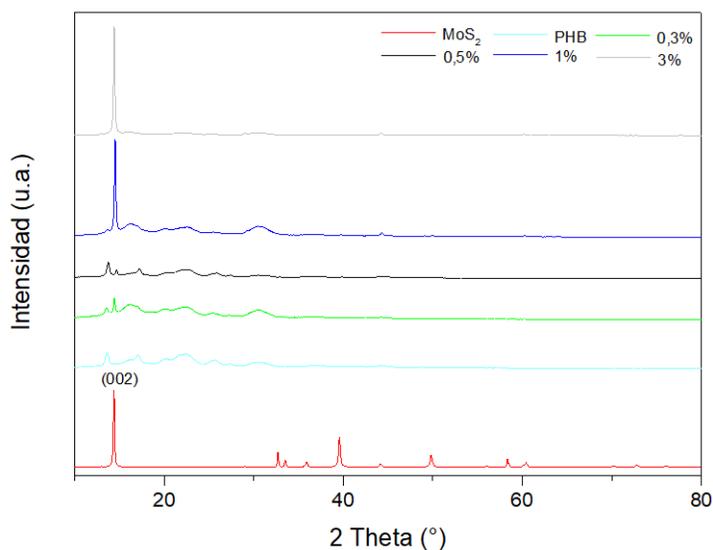
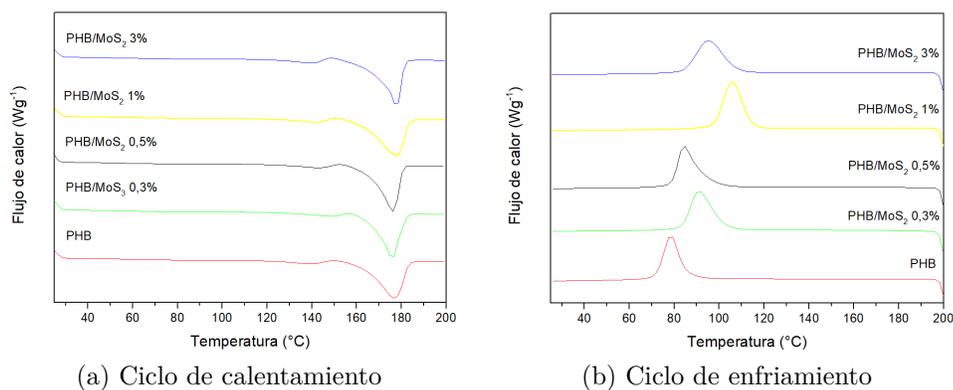
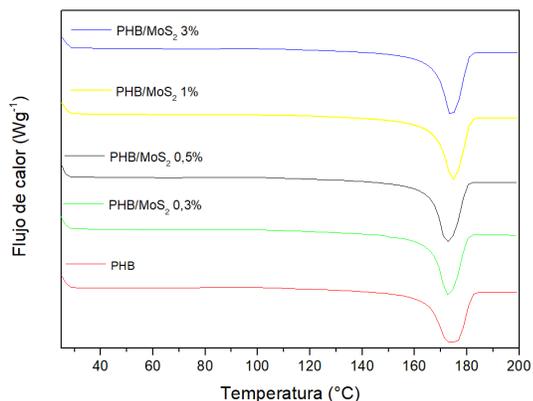


Figura 5.11: Espectros de difracción de rayos X para los nanocompuestos con diferentes porcentajes de carga en comparación a los espectros de PHB y  $\text{MoS}_2$  en *bulk*.

## 5.2.2. Propiedades térmicas

Para estudiar el comportamiento térmico de los nanocompuestos y su cristalinidad se realizó el ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para los nanocompuestos y el PHB prístino. Así, en Figura 5.12 se aprecian las curvas de los ciclos asociados al primero calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento para las muestras estudiadas.





(c) segundo ciclo de calentamiento

Figura 5.12: Resultados DSC para nanocompuestos PHB/MoS<sub>2</sub> comparados con PHB prístino.

A partir de la primera curva mencionada se aprecian 2 peaks para todas las muestras de PHB y nanocompuestos asociadas a un comportamiento de doble fusión. Este comportamiento es bastante común en materiales poliméricos y en el caso del PHB se puede explicar por un modelo de fusión y recristalización, se plantea que el peak menor esta directamente relacionado con la cantidad de cristales metaestables formados, mientras que el peak de mayor temperatura corresponde a la fusión de cristales ordenados [79].

Así, a partir de la información entregada y resumida en Tabla 5.2 se aprecia un aumento en la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ), encontrada en el ciclo de enfriamiento, con la incorporación del disulfuro de molibdeno en la matriz del polímero. Este efecto puede atribuirse a que la presencia del compuesto inorgánico restringe la movilidad de las cadenas del PHB dificultando, en consecuencia, el crecimiento de los cristales provocando la necesidad de una mayor cantidad de energía para dicho proceso. Análogamente, las temperaturas de fusión  $T_{m1}$  y  $T_{m2}$ , del primero y segundo calentamiento respectivamente, se incrementaron levemente con la adición del relleno, específicamente 1°C, para cargas mayores a 1%, este cambio se puede producir debido al mismo efecto mencionado con anterioridad.

Ahora bien, el grado de cristalinidad en los nanocompuestos se calculó mediante la Ecuación [80]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \cdot w} \cdot 100 \quad (5.2)$$

Donde  $X_c$  es el grado de cristalinidad en porcentaje,  $\Delta H_f$  es el calor de fusión del compuesto estudiado,  $\Delta H_f^0$  es calor de fusión del PHB 100% cristalino, con valor de 146 (J/g) [81] y  $w$  el porcentaje de PHB en el nanocompuesto. El valor de cristalinidad del PHB prístino se obtuvo de un 61,6%, valores muy similares a los entregados por literatura [82], añadido el relleno se observa un leve incremento en la cristalinidad de 2% hasta una carga del 0.5% para luego disminuir y aumentar al 3%. El incremento inicial en la cristalinidad se debe a la buena compatibilidad del relleno y polímero lo que provoca un incremento en los sitios de nucleación de este. Ahora bien, para porcentajes de carga mayor, por estudios previos [83] se espera que las aglomeraciones de MoS<sub>2</sub> interfieran con la estructura cristalina del polímero, aumentando el grado amorfo de este, lo que se evidencia al 1% de carga.

Tabla 5.2: Resultados de ensayos DSC para los nanocompuestos en los ciclos de primer calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento

Muestra	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_{m2}$ (J/g)	$X_c$ (%)
PHB	78,5	67,5	176,9	98,8	173,6	90,0	61,6
PHB/MoS <sub>2</sub> 0,3 %	91,2	77,4	175,9	95,6	173,1	89,9	61,7
PHB/MoS <sub>2</sub> 0,5	84,3	70,7	176,3	103,9	172,5	92,3	63,3
PHB/MoS <sub>2</sub> 1 %	105,8	84,3	177,7	100,9	174,7	89,0	61,5
PHB/MoS <sub>2</sub> 3 %	95,6	77,5	177,6	106,3	173,7	88,6	62,5

Otra propiedad térmica importante para el uso de materiales en packaging es la degradación térmica, para estudiar este fenómeno en los nanocompuestos se realizaron análisis termogravimétricos en ambiente inerte y oxidante, es decir en ambiente con nitrógeno y oxígeno respectivamente. En Figura 5.13 se muestran las curvas de pérdida de masa en el tiempo resultantes de este ensayo. Para el análisis se consideraron las temperaturas en que la masa alcanza un 10 % ( $T_{10}$ ) y 50 % ( $T_{50}$ ) de degradación, los resultados se presentan en Tablas 5.3 y 5.4.

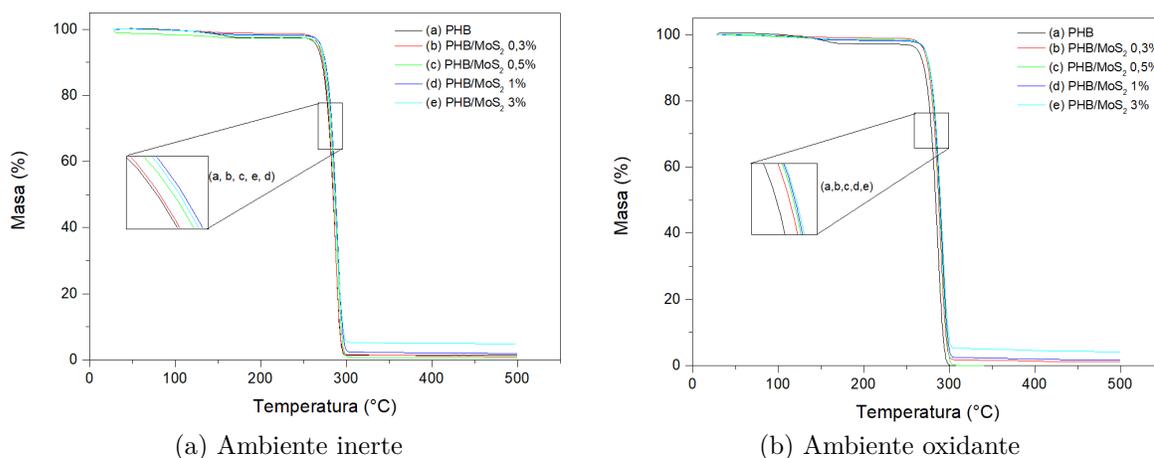


Figura 5.13: Curvas de TGA para nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> a distintas concentraciones.

En el caso del ambiente inerte se evidencia una mejora en la resistencia a la degradación para todos los compósitos en relación al polímero original. En  $T_{10}$  la temperatura del PHB fue de 271,3°C mientras que en los nanocompuestos aumento conforme el porcentaje de carga hasta el 1% en 4°C, luego al 3% evidenció un decaimiento, pero aún siendo mayor que el polímero prístino. El mismo comportamiento se observa en  $T_{50}$ , donde el polímero presenta una temperatura de 284,3°C y la mayor temperatura se registra para el nanocompuesto con 1% de relleno a 287,4°C, seguido de una disminución en este incremento para el relleno del 3%. Este comportamiento se puede explicar producto de las aglomeraciones del relleno en la estructura del polímero, ya que estas pueden acumular localmente el calor exterior, lo que provocaría un inicio anticipado de la degradación en comparación al resto de cargas [83]. En este sentido la dispersión del relleno en el polímero es de suma importancia, por lo obtenido con anterioridad sobre la dispersión del MoS<sub>2</sub> en la matriz del PHB, se evidencia que la mayor cantidad de aglomeración en las dispersiones de 1 y 3% no fueron suficientes para evidenciar un decaimiento de la estabilidad térmica del polímero permitiendo una mejora de esta.

Análogamente, para el caso de ambiente oxidante, el comportamiento fue similar, pero encontrando el mayor aumento de temperatura para los nanocompuestos con carga de 3%. En el caso de  $T_{10}$  el aumento en relación al PHB prístino fue de  $7^{\circ}\text{C}$ , mientras que para  $T_{50}$  fue de  $6^{\circ}\text{C}$ . La mejora en la estabilidad térmica del compuesto se explica por la alta relación de aspecto que presenta el dicalcogenuro de transición exfoliado en la matriz del polímero. Estos generan un efecto laberinto que dificulta la difusión de los productos volátiles de la descomposición, además de actuar como un aislante térmico en caso de estar efectivamente bien distribuido, aletargando de esta manera la degradación térmica [84]. Por otra parte, la presencia de  $\text{MoS}_2$  efectúa un mecanismo similar al de las arcillas en nanocompuestos, dificultando la difusión de oxígeno y, por consiguiente, evitando los procesos de peroxidación radical y la degradación térmica [85].

Tabla 5.3: Temperatura de muestras a distintos porcentajes de degradación en atmósfera inerte

Muestra	$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Masa final (%)
PHB	271,3	284,3	1,5
PHB/ $\text{MoS}_2$ 0,3 %	272,5	284,8	0,6
PHB/ $\text{MoS}_2$ 0,5 %	273,9	286,5	1,1
PHB/ $\text{MoS}_2$ 1 %	275,6	287,4	1,8
PHB/ $\text{MoS}_2$ 3 %	275,07	286,9	4,7

Tabla 5.4: Temperatura de muestras a distintos porcentajes de degradación en atmósfera oxidante

Muestra	$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Masa final (%)
PHB	270,2	283,9	0,2
PHB/ $\text{MoS}_2$ 0,3 %	275,3	287,5	1,1
PHB/ $\text{MoS}_2$ 0,5 %	276,7	288,4	0,4
PHB/ $\text{MoS}_2$ 1 %	277,1	289,1	1,8
PHB/ $\text{MoS}_2$ 3 %	277,1	289,7	4,2

### 5.2.3. Propiedades mecánicas

Otra propiedad de mucha importancia para el packaging es la propiedades mecánica del material utilizado para su fabricación. En este sentido se realizaron ensayos de tracción-deformación a las muestras de nanocompuestos con el fin de evaluar el desempeño de la adición del relleno en la estructura del PHB. Cabe destacar que producto de la fragilidad del nanocompuesto de PHB/ $\text{MoS}_2$  con relleno al 3% no se pudieron realizar ensayos de propiedades mecánicas para este.

En Figura 5.14 se aprecian los resultados del Módulo de Young y elongación de rotura para las muestras de nanocompuestos analizadas. De los resultados obtenidos se puede apreciar que el módulo de Young para el polímero prístino fue cercano a 3000 MPa, valor por sobre los reportados, pero en el mismo orden de magnitud [6]. Se Refleja un incremento en el Módulo de elasticidad para las muestras de hasta un 100% para una carga de relleno en el

nanocompósito equivalente al 0,5 %, para luego disminuir en el orden del polímero prístino para una carga del 1 %. Este resultado es similar para el caso de la elongación de ruptura, al adicionar pequeñas cantidades del material mejora esta propiedad, aproximadamente en un 25 %, y desde concentraciones superiores a 0,5 % disminuye gradualmente hasta obtener un material muy resistente, pero a la vez muy frágil como el evidenciado para una carga de 3 % de relleno.

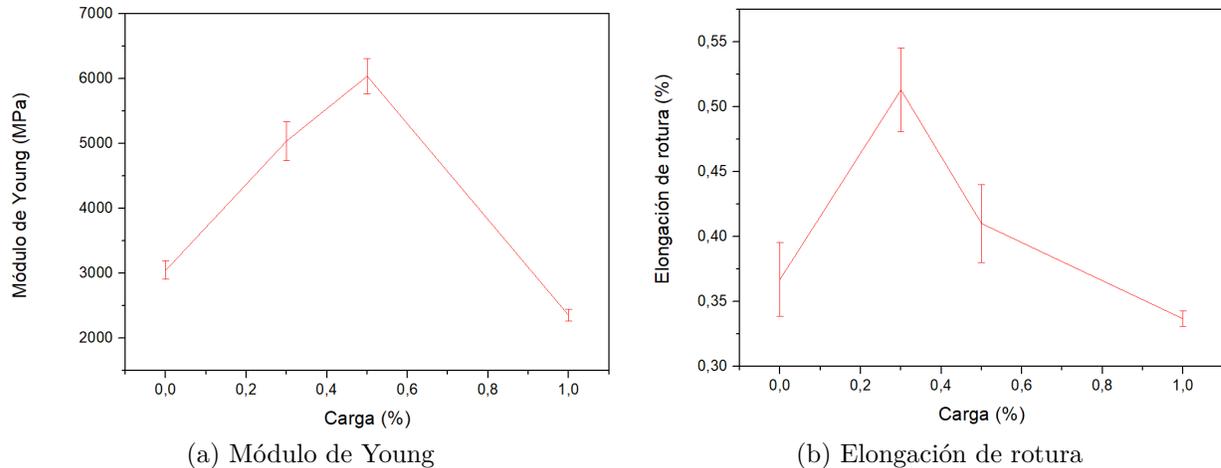


Figura 5.14: Resultados ensayos de tracción-deformación para nanocompósitos PHB/MoS<sub>2</sub> comparados con PHB prístino.

El grado de dispersión y la interfaz polímero-partícula son los principales incidentes en el módulo de Young, por lo que mientras mayor sea la interacción entre el polímero y la partícula, se genera una interfaz que restringe en mayor medida el movimiento de las cadenas poliméricas, aumentando el valor del módulo de Young [86]. Por otra parte, una mayor dispersión de las partículas en la matriz polimérica asegura una mayor transferencia de la fuerza aplicada, evitando, así, los puntos de tensión. De aquí la disminución de este parámetro para mayores porcentajes de carga, en este caso 1 %, pues se aprecian mayores aglomeraciones que a bajas concentraciones, como se evidencia en los resultados de microscopía óptica. Ahora bien, el aumento en la elongación de rotura también se explica por la fuerte interacción interfacial entre el relleno y la estructura del polímero, en este caso las cadenas de PHB se unen mediante la formación de enlaces de hidrógeno a la superficie de las nanolaminas de MoS<sub>2</sub>, generando áreas nanoconfinadas que aumentan la fracción de volumen efectiva del nanocompuesto. Este aumento de la fracción de volumen permite transferir la tensión de la matriz del polímero al disulfuro de molibdeno mejorando la estabilidad de la estructura y, por consiguiente, mejorando su estabilidad frente a la deformación [60]. Este efecto se disminuye producto de las aglomeraciones, ya que la adición del compuesto inorgánico afecta la estructura generando volúmenes libres donde la fractura ocurre con mayor facilidad.

Cabe resaltar que la magnitud en el error de la elongación de rotura se puede deber a irregularidades en la estructura de la probeta utilizada en las muestras, producto del traquelado en estas, lo que genera imperfecciones en los bordes de la superficie que favorecen la ruptura del nanocompósito frente a la tracción. Así, por lo expresado se evidencia otra vez una buena compatibilidad entre el polímero y el compuesto inorgánico para bajas concentraciones de este, transformando el PHB en un material más resistente y flexible, factores muy importantes a considerar para su uso en packaging.

## 5.2.4. Propiedades de barrera

Para el estudio de las propiedades de barrera de las muestras y una mejor comprensión del proceso por el que ocurren estas, se realizan preliminarmente los ensayos de rugosidad y ángulo de contacto.

### 5.2.4.1. Rugosidad

Para analizar la topografía y por consiguiente rugosidad de las muestras, tanto de los nanocompuestos como del polímero prístino, se realizó un ensayo de microscopía de fuerza atómica (AFM). Los imágenes de este se aprecian en Figura 5.15 . La importancia de la rugosidad en el material se asocia al ángulo de contacto del agua sobre el mismo, pues a mayor rugosidad se generan más espacios libres entre la superficie y la gota de agua en contacto con esta, estos espacios libres presentan aire en su interior, formado principalmente por oxígeno y nitrógeno, estas partículas del fluido presentan una naturaleza no polar las que al entrar en contacto con el agua, de naturaleza polar, exhiben un efecto de repulsión aumentando la hidrofobicidad del material [87]. Este efecto impacta directamente en las propiedades de barrera y antimicrobianas del material, pues a mayor ángulo de contacto disminuye la movilidad de este, dificultando la difusión de moléculas de vapor de agua por su estructura y reduciendo la cantidad de bacterias presentes en el material. [88].

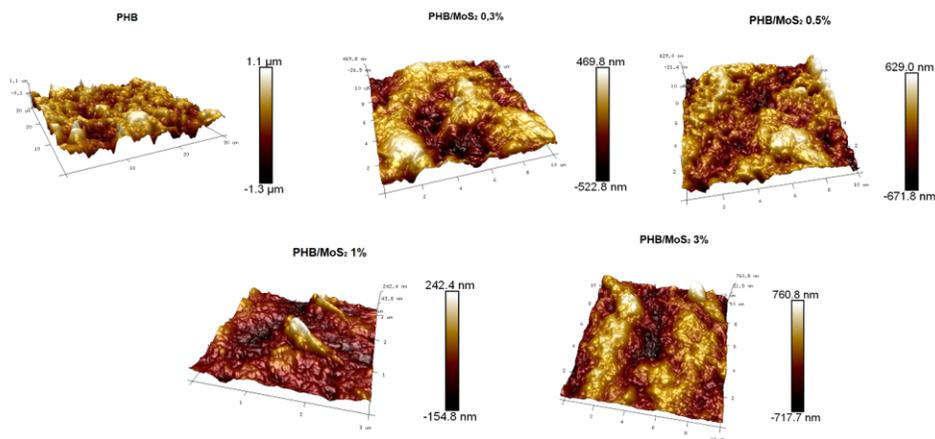


Figura 5.15: Topografía superficial de las muestras de nanocompuestos estudiadas

Así, en Figura 5.16 se aprecia la rugosidad de las distintas muestras analizadas. Para la medición de la rugosidad se considero la raíz media cuadrada (RMS), pues posee la cualidad de otorgarle importancia a los peaks y valles, además de considerar valores positivos y negativos asociados a estos mismos eventos. De esta forma, de los resultados se puede observar una clara disminución de esta propiedad por la inclusión de las partículas de MoS<sub>2</sub>, en un 64 %, 51 %, 86 % y 24 % para los relleno de 0,3 %, 0,5 %, 1 % y 3 % respectivamente. De estos resultados se puede asociar que a mayor cantidad de relleno en la matriz polimérica. la rugosidad tiene un comportamiento ascendente hace los valores de rugosidad originales del PHB, sin embargo, lo expuesto discrepa con los resultados obtenidos para nanocompuestos de 1 % de relleno, esta

deferencia se puede deber al método de preparación de los nanocompuestos, pues la rapidez en la evaporación del solvente influye en la rugosidad final de estos, se plantea una repetición del ensayo para dicho porcentaje y, así, validar o descartar efectivamente el comportamiento en la rugosidad de los materiales preparados.

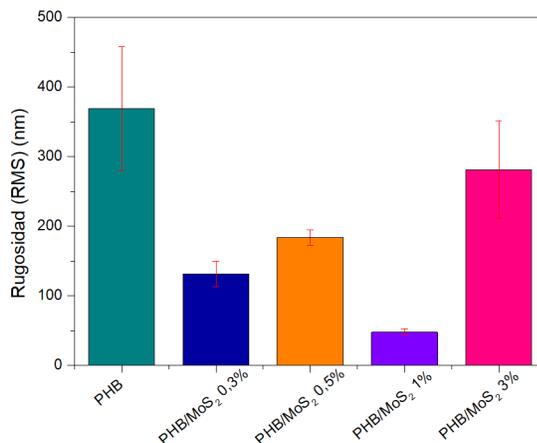


Figura 5.16: Rugosidad de nanocompuestos comparados con PHB

Otro aspecto importante a medir en la rugosidad es la disposición de la topografía superficial de los materiales, para esto se analizaron los resultados estadísticos de los parámetros de asimetría y forma, Skewness y Kurtosis respectivamente. El primero hace referencia al grado o parcialidad de la forma de la rugosidad y se expresa en valores mayores, menores o iguales a 0. Para valores mayores la distribución de la rugosidad se encuentra mayormente formando peaks, para valores menores a 0 la distribución forma mayor cantidad de valles y para un valor de 0 existe la misma distribución de valles y peaks. El segundo parámetro evidencia la forma de la rugosidad y se mide en valores mayores, iguales o menores a 3. En valores mayores la forma de los peaks o valle es más puntiaguda o estrecha, mientras que para valores menores es más achatada o esférica y para valores de 3 ocurre un comportamiento promedio [89]. Los resultados obtenidos se aprecian en Figura 5.17.

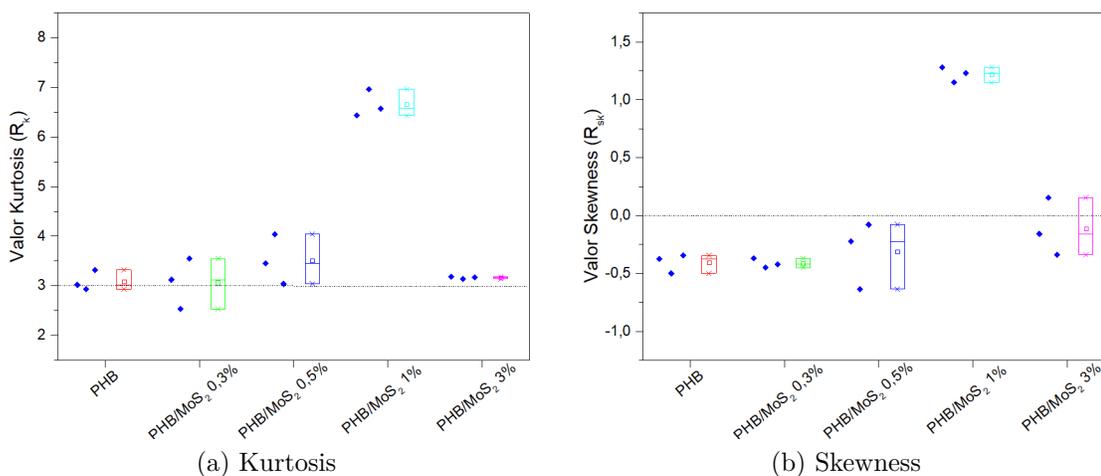


Figura 5.17: Resultados valores estadísticos de rugosidad

De los resultados obtenidos se aprecia una tendencia en los nanocompuestos a formar una

estructura superficial un valor promedio de estreches, es decir, una estructura más "suavizada", además de la predominancia de valles en lugar de peaks. Este comportamiento es similar para todos los nanocompuestos, salvo para el que presenta una carga de 1 %, donde la superficie presenta una predominancia muy alta de picos con forma estrecha. Por tanto se aprecia nuevamente la necesidad de un nuevo estudio para este compuesto en específico, por la discrepancia en el comportamiento en relación al resto. En Figura 5.15 se aprecia la topografía de la superficie de las muestras lo que corrobora la información entregada por los parámetros estadísticos.

#### 5.2.4.2. Ángulo de contacto

Siguiendo el estudio de las propiedades que pueden afectar las propiedades de barrera de los nanocompuestos se estudió el ángulo de contacto de las muestras al ser colocada en la superficie una gota de agua. Esta caracterización entrega información sobre la mojabilidad del material y su consiguiente hidrofobicidad o hidrofiliidad dependiendo del ángulo de contacto obtenido. Para materiales hidrofóbicos el ángulo de contacto es mayor a  $90^\circ$  mientras que para hidrofílicos menor a  $90^\circ$ . Así en Figura 5.18 se evidencian los resultados de ángulo de contacto obtenido para los diferentes nanocompuestos y se comparan con el polímero prístino.

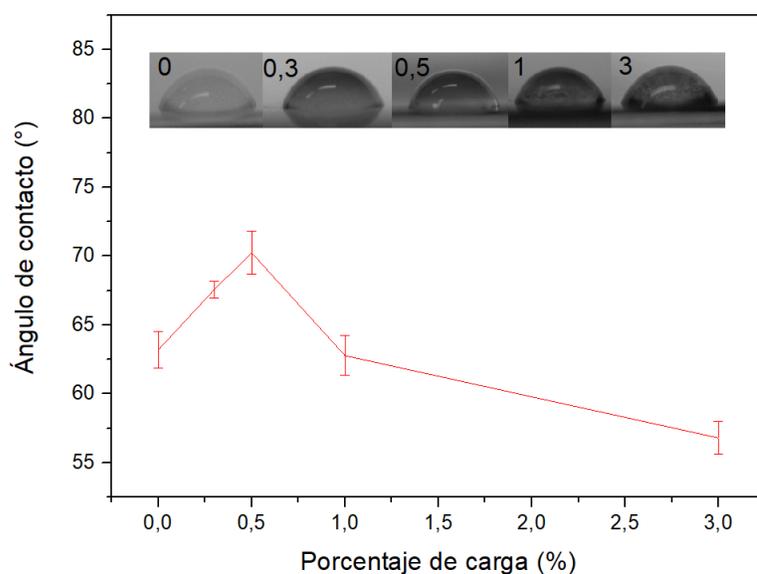


Figura 5.18: Ángulo de contacto en la superficie de los nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> y PHB

De los resultados obtenidos se aprecia un pequeño incremento en el ángulo de contacto tras la adición de pequeñas concentraciones de MoS<sub>2</sub> a la matriz del polímero, este efecto predomina para los compósitos con una carga de 0,5 %, donde el ángulo se incrementó aproximadamente en 6°, para luego disminuir en las cargas mayores, incluso siendo menor que el ángulo del PHB en la carga de 3 %. El incremento en el ángulo de contacto para bajas concentraciones y posterior disminución para mayores se puede deber a la naturaleza del MoS<sub>2</sub>, pues este compuesto en estado de bulk es hidrofóbico, pero al ser exfoliado las láminas resultantes presentan una naturaleza hidrofílica [45]. Ahora bien, según el estudio realizado por Zhu y colaboradores [90], la hidrofiliidad de las nanoláminas está influenciada por la

disposición de estas en la estructura del polímero. Para una disposición horizontal las láminas presentan un comportamiento hidrofóbico, pero en menor magnitud que el estado *bulk*, mientras que en estado vertical presentan un comportamiento hidrofílico. Esta explicación se puede considerar para el comportamiento de la propiedad del ángulo de contacto, pues la preparación por mezclado en solución tiende a apilar las láminas de manera horizontal, lo que aumentaría el ángulo de contacto levemente, en contraposición a concentraciones mayores donde las aglomeraciones se disponen de forma azarosa lo que favorecería la hidrofilidad del material [91].

Análogamente, el cambio en el ángulo de contacto se asocia al cambio en la rugosidad de los nanocompuestos. Se puede apreciar que el aumento para concentraciones de 0,3 % y 0,5 % se relaciona directamente con una disminución en la rugosidad, mientras que la disminución del ángulo para cargas de 3 % a un incremento en la rugosidad.

Cabe destacar que un material con un ángulo de contacto muy bajo no puede ser utilizado para packaging, pues favorece el crecimiento bacterial en su superficie, por tanto este pequeño incremento del ángulo de contacto para el PHB disminuye la posibilidad de crecimiento de las bacterias, lo que es un buen indicio para su uso en envasado [92].

### 5.2.5. Permeabilidad al Oxígeno y Vapor de agua

Los resultados obtenidos para estos ensayos se encuentran en Figura 5.19, cabe destacar que para estos ensayos no se consideró el nanocompuesto de PHB/MoS<sub>2</sub> con 3 % de relleno por la fragilidad de este, quebrándose al tratar de cerrar las cápsulas de las muestras.

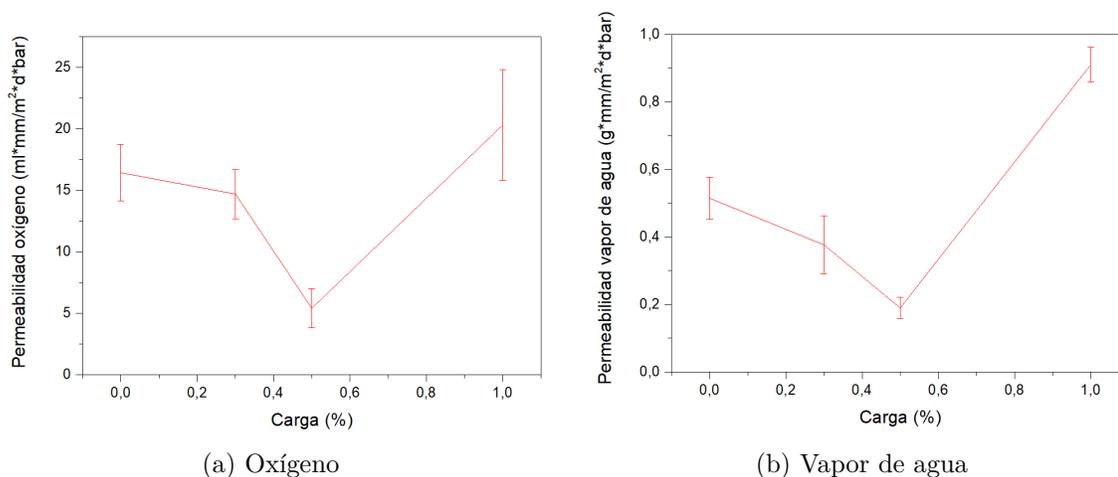


Figura 5.19: Resultados ensayos de permeabilidad

Se puede apreciar que las propiedades de barrera al oxígeno disminuyeron para cargas menores, mientras que para 1 % de relleno esta aumento volviendo al margen del valor para el polímero pristino, específicamente la permeabilidad disminuyó un 11 % y un 67 % para las cargas de 0,3 y 0,5 %. En el caso de la permeabilidad al vapor de agua el comportamiento fue similar disminuyendo un 27 % y 63 % para los nanocompuestos con cargas de relleno de 0,3 % y 0,5 %.

Esta mejora en las propiedades para bajas concentraciones se puede explicar por la presencia de las partículas de  $\text{MoS}_2$  en la estructura del polímero, el injerto de estas provoca un efecto laberinto que dificulta la difusión de las moléculas del fluido por la estructura del polímero, ahora bien, cuando las partículas se aglomeran generan volúmenes libres por donde se facilita la difusión de los fluidos, lo que explica la disminución de la permeabilidad para el nanocompósito con carga de 1%. En el mismo sentido, la disminución de la mojabilidad en los nanocompósitos mejora la permeabilidad, lo que sustenta la mejora en las propiedades para bajas concentraciones. Sin embargo, en el caso del compuesto con 1% de relleno esta mejora no es capaz de contrarrestar el efecto de las aglomeraciones, lo que se traduce en una mayor permeación de vapor de agua y por ende una menor propiedad de barrera.

### 5.3. Biodegradabilidad

Una vez probada la mejora en las propiedades de barrera del polímero, es neceser estudiar las propiedades de biodegradabilidad que presenta, pues es su principal ventaja sobre los polímeros de origen petroquímico más utilizados en la industria, lo que, a priori, podría disminuir el impacto que estos generan en el medioambiente. La biodegradación de los polímeros ocurre por la degradación en formas más simples de las cadenas que lo forman producto de la acción de agentes biológicos, como bacterias u hongos. En el caso del PHB el proceso ocurre por hidrólisis de los grupos esteres de la cadena principal lo que reduce el tamaño de estas permitiendo la interacción con las enzimas presentes en 154 bacterias, 77 estreptomicetos y 99 hongos que lo degradan y transforman en energía [93]. Así, se estudió el comportamiento frente a la biodegradación para muestras de todos los nanocompósitos en condiciones de compostaje. Los resultados se pueden apreciar en Figura 5.20.

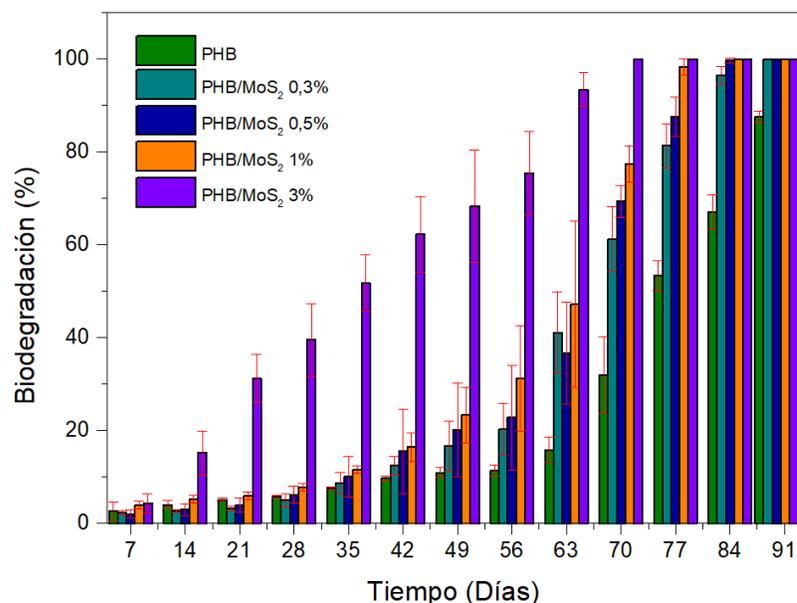
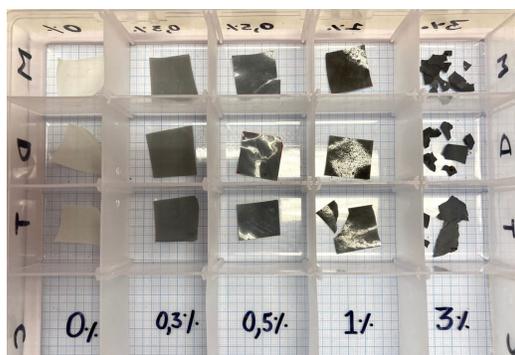


Figura 5.20: Pérdida de masa de los films de nanocompósitos en comparación al PHB prístino

De los resultados obtenidos se evidencia una clara mejora en la biodegradación del polímero con la adición del  $\text{MoS}_2$  en su matriz. Aumentando notablemente para una concentración de 3%. Este comportamiento es similar a lo expuesto por Garcia-Garcia y colaboradores [52], donde a mayor concentración de nanocristales de celulosa aumentaba la degradación del PHB. Esta mejora en las propiedades se explica por la disminución de la cristalinidad del polímero posterior al injerto de partículas, pues las zonas amorfas favorecen la hidrólisis de los grupos ésteres lo que favorece la degradación. Este razonamiento no se puede aplicar al presente caso de estudio, pues el análisis de DSC no evidenció un cambio importante en la cristalinidad, por tanto se plantea que este incremento se debe al aumento de la naturaleza hidrofílica del polímero para concentraciones altas del compuesto inorgánico, sobretodo para el 3%, pues la tierra utilizada como compost presenta un alto grado de humedad lo que facilita el mojamamiento de la superficie de las muestras y por tanto ayuda en el proceso de hidrólisis. Cabe destacar que este proceso es válido para todos los compósitos, pues todos son hidrofílicos, lo que explicaría su tendencia a degradarse.

Otro factor a considerar para explicar el aumento en la biodegradación del compósito con mayor carga es la fragilidad de este, pues el enterramiento aplica presión sobre la estructura, facilitando su ruptura y, por tanto, aumentando el área específica de cada una. Esto se puede evidenciar en Figura 5.21 donde se muestra el estado de los films tras la primera medición transcurridos 7 días, el nanocompósito con mayor carga se fracturó mucho más rápido que el resto. Este mismo efecto se produce por la manipulación del film para pesarlo en cada medición, pues en las primeras el film se fracturó de manera accidental al sacarlo de la tierra, lo que aumentó aún más el área superficial en relación al resto de compósitos.

Finalmente, los resultados obtenidos validan la biodegradabilidad del polímero y sus nanocompósitos, en Figura 5.21 se aprecia el estado de las muestras que se han biodegradado, donde se evidencia la presunta presencia del hongo *Phanerochaete chrysosporium* responsable de la biodegradación del polímero [94]. Ahora bien, por más que los resultados otorgan certeza sobre la biodegradación del nanocompósito es importante recalcar que esto ocurre en condiciones controladas en laboratorio, por tanto en la practica el tiempo de degradación debería ser mayor, pero de tomas maneras muy menor que el tiempo de los plásticos convencionales, por tanto su uso en packaging podría ser una solución frente a la problemática medioambiental que se atraviesa.



(a) Transcurrido 7 días



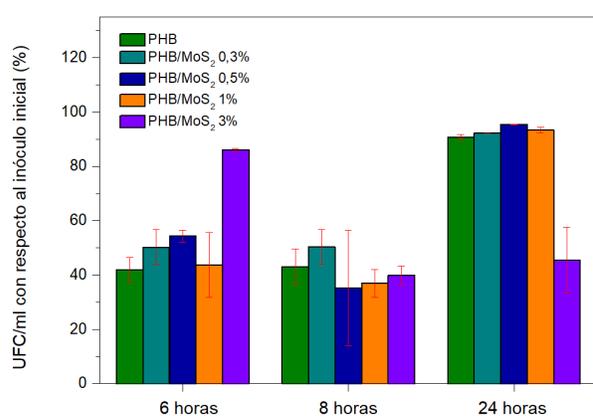
(b) Transcurridos 56 días

Figura 5.21: Estado de las muestras durante el ensayo de biodegradación

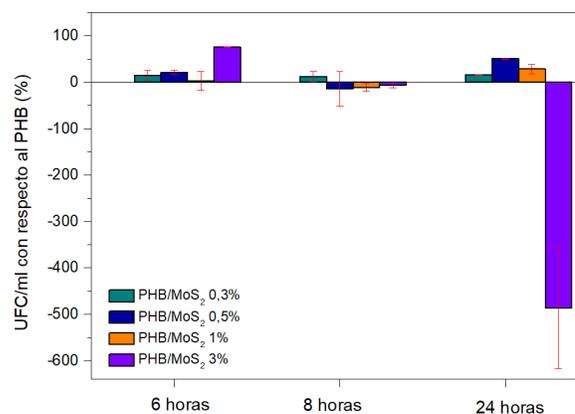
## 5.4. Actividad antimicrobiana

En relación al packaging activo de alimentos uno de sus atributos fundamentales radica en proteger al producto alimentario del deterioro causado por la acción de microorganismos bacterianos. Con base en esto, se estudia el desempeño antibacteriano de los compósitos de PHB/MoS<sub>2</sub> frente a bacterias encontradas comúnmente en alimentos o entornos en los que se producen, específicamente *Salmonella Typhi* y *Listeria Monocytogenes*. Así, el análisis de actividad antimicrobiana en las muestras de polímero PHB con distintas concentraciones de aditivo en base a MoS<sub>2</sub> consiste en la aplicación de un inóculo bacteriano sobre las muestras que se incuban por 24 horas. Durante ese período, se realiza un conteo de unidades formadoras de colonias (UFC) a distintos tiempos: 6, 8 y 24 horas según la norma ISO 22196:2011.

Así, los resultados exhibidos en Figuras 5.22 y 5.23 muestran el desempeño de los nanocompósitos en la reducción de carga bacteriana con respecto al inóculo inicial (I), correspondientes a  $3,58 \times 10^9$  UFC/ml y  $2,28 \times 10^{10}$  UFC/ml para los ensayos con *Salmonella Typhi* y *Listeria Monocytogenes* respectivamente. Además, de la reducción de carga bacteriana en relación al polímero prístino (R). En el caso de los resultados obtenidos frente a la bacteria *Salmonella Typhi* se puede apreciar un leve incremento en I para concentraciones de MoS<sub>2</sub> 0,3% y 0,5% y un gran incremento para una carga de 3% al paso de 6 horas, sin embargo, este comportamiento varía con el paso de 24 horas donde el porcentaje de reducción de carga bacteriana para el compósito con mayor carga del compuesto inorgánico disminuye a un 45%, mientras que el resto de nanocompósitos experimentaron una mejora en relación al polímero prístino. Este comportamiento se evidencia al comparar la reducción de carga bacteriana entre los compósitos con el PHB, donde al paso de 24 horas existe aproximadamente un 450% más de carga bacteriana en los compósitos con carga de 3% en relación al polímero prístino. Este efecto evidencia que el polímero presenta actividad antibacteriana, lo que explica el resultado de porcentajes negativos a distintos tiempos.



(a) Reducción de carga bacteriana con respecto a inóculo inicial (I)



(b) Reducción de carga bacteriana con respecto al PHB (R)

Figura 5.22: Resultados ensayos de actividad antibacteriana para compósitos de PHB/MoS<sub>2</sub> a distintas concentraciones frente a bacteria *Salmonella Typhi*

Para el caso de la bacteria *Listeria Monocytogenes* la adición de MoS<sub>2</sub> no parece tener efectos claros en la reducción de carga bacteriana I, obteniendo, incluso, para el control de

24 horas un incremento en la cantidad de bacterias para los nanocompuestos de 0,3% y 1%, mientras que para una carga de 0,5% la reducción fue de un 95%. Los resultados obtenidos comparando la reducción de carga bacteriana entre el polímero prístino y los compósitos, evidencian nuevamente actividad antibacteriana en el PHB, sin embargo, esta disminuye con el paso de las horas, por este motivo para el control de 6 y 8 horas se encuentran valores negativos. Cabe resaltar, que en relación al blanco la carga bacteriana fue menor para todos los compósitos con el paso de 24 horas, pero por lo evidenciado en relación al inóculo inicial solamente las cargas de 0,5% y 3% redujeron la cantidad de bacterias.

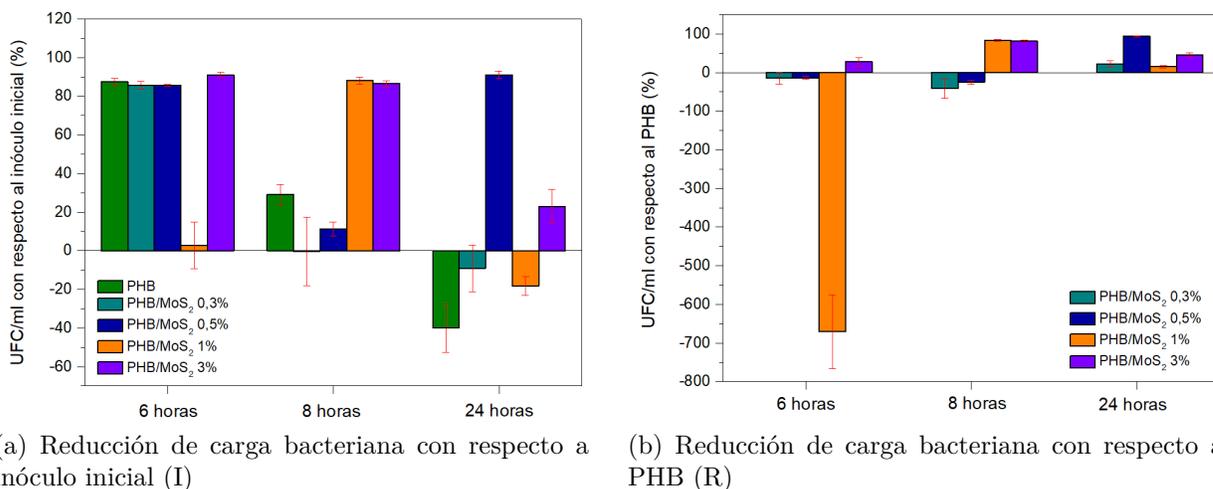


Figura 5.23: Resultados ensayos de actividad antibacteriana para compósitos de PHB/MoS<sub>2</sub> a distintas concentraciones frente a bacteria *Listeria Monocytogenes*

El extraño comportamiento de los resultados obtenidos, como la actividad antibacteriana evidenciada en el polímero prístino, puede ser debido a errores metodológicos durante la realización del ensayo. Por ejemplo, por la norma citada la carga bacteriana debería ser del orden de  $10^5$ , mientras que las cargas utilizadas fueron 10000 veces mayores. Ahora bien, por bibliografía han sido reportadas las propiedades antibacterianas del MoS<sub>2</sub> 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 poca información sobre las propiedades antimicrobianas adquiridas por una matriz polimérica luego de la adición de dicho compuesto inorgánico [10].

Considerando lo expuesto, la mejora en la actividad antibacteriana de algunos compósitos puede deberse a la modificación en la topografía del polímero prístino, evidenciado en su rugosidad en la Sección 5.2.4.1, donde la inclusión del MoS<sub>2</sub> disminuyó esta considerablemente implicando un declive en la capacidad de adhesión de las bacterias en los films poliméricos [95]. Por esta razón para nanocompuestos con cargas de 3% de relleno la actividad antibacteriana es menor, pues su rugosidad es cercana a la del polímero prístino, en comparación al resto de rellenos que poseen una menor rugosidad.

Adicionalmente a la rugosidad del polímero, la polaridad de los films también afecta la muerte celular de las bacterias, pues la membrana celular tiende a adherirse en superficies

que poseen una hidrofobicidad o hidrofiliidad moderada, es decir, cercanas a  $90^\circ$  [96]. De esta forma, por lo expuesto en Sección 5.2.4.2, los compósitos que poseen un ángulo de contacto mayor y más cercano a  $90^\circ$  son los que poseen una carga de  $\text{MoS}_2$  del 0,5 %, lo que en conjunto con la rugosidad, explicaría el notable incremento en su actividad antibacteriana.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se logró la correcta exfoliación MoS<sub>2</sub> mediante modificaciones del método original, reemplazando la etapa de secado por una nueva dispersión en un solvente distinto para su posterior evaporación. Este método logró vencer la atracción por fuerzas de Van der Waals que dificultaban la existencia en polvo de partículas de MoS<sub>2</sub> exfoliadas. Validando, por medio de espectroscopia RAMAN y DRX, la disminución en la estructura laminar del compuesto inorgánico en un 90 % aproximadamente en relación al obtenido por el método original. A pesar de esto, la eficiencia de este nuevo método resultó ser menor, disminuyendo desde un 15 % a un 5 % aproximadamente.

Una vez creados los nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> se obtuvo una buena dispersión del relleno en la matriz del polímero, evidenciado en los resultados obtenidos por microscopia óptica. Además, se confirmó una estructura de pocas capas en las partículas de MoS<sub>2</sub> presentes en la estructura del polímero mediante espectroscopia RAMAN y DRX. Estos puntos confirman la buena compatibilidad entre el polímero y el compuesto inorgánico.

Este comportamiento entre el relleno y el polímero se evidencia en la mejora de diferentes propiedades del PHB. En el caso de las propiedades térmicas los nanocompuestos presentaron una mayor estabilidad térmica producto de la restricción del movimiento de las cadenas del polímero por efecto del relleno, lo que se tradujo en un leve aumento en las temperaturas de cristalización en frío y de fusión en aproximadamente 5°C para un relleno de 1 %. Sin embargo, no se evidenció una relación directa en la cristalinidad del polímero. Mediante un análisis termogravimétrico se concluyó que la presencia de nanoláminas de MoS<sub>2</sub> permiten la acumulación local del calor exterior al PHB, lo que retrasa el proceso de degradación térmica aproximadamente en 5°C y, por ende, mejora la estabilidad del polímero frente a cambios térmicos.

En el caso de las propiedades mecánicas, las partículas del compuesto inorgánico en bajas concentraciones aumentaron el modulo de Young y la elongación de rotura del polímero, en un 100 % y 25 % respectivamente para una relleno de 0,5 %, transformando el material en uno más resistente y flexible frente a esfuerzos.

En el mismo sentido, la inclusión de MoS<sub>2</sub> provocó una disminución en la rugosidad de la superficie del material y un cambio en el ángulo de contacto del polímero frente al agua, lo que mejoró las propiedades de barrera del PHB frente al oxígeno y vapor de agua en un

67% y 63% respectivamente, producto de la tortuosidad generada en la estructura, lo que dificulta la difusión de los fluidos por esta.

Adicionalmente, el ensayo de biodegradabilidad corroboró la ventaja de los biopolímero frente a los de origen petroquímico, como una posible alternativa para mejorar el problema medioambiental acarreado por el uso de materiales plásticos. Además, producto de la interacción de las nanoláminas exfoliadas con la estructura del polímero, se logro una disminución en el tiempo de biodegradación a 2 meses aproximadamente para todas las muestras estudiadas.

Finalmente, el ensayo de actividad antibacteriana arrojó una capacidad de reducción de carga bacteriana mayor para la bacteria *Salmonella Typhi*, sin embargo, no se evidenció un comportamiento claro en el aumento de la actividad antibacteriana con la adición de MoS<sub>2</sub>. Ahora bien, dentro de todo, los nanocompuestos con mayor desempeño fueron las muestras con cargas de 0.5% de relleno, obteniendo porcentajes de reducción para ambas bacterias cercanos al 95%, lo que puede indicar la adhesión de actividad antibacteriana en el polímero.

Así, sumando todas las mejoras provocadas por el relleno en el polímero, se puede concluir que los nanocompuestos de PHB/MoS<sub>2</sub> pueden ser potencialmente utilizados como material para packaging activo, por sus buenas propiedades mecánicas, resistencia a la temperatura y propiedades de barrera al oxígeno y vapor de agua, lo que permitiría proteger y alargar la conservación de los alimentos.

# Capítulo 7

## Nomenclatura

- PHB: Polihidroxitirato.
- PP: Polipropileno.
- MoS<sub>2</sub>: Disulfuro de molibdeno.
- CS: Quitosano.
- mg: Miligramo.
- ml: mililitro.
- RPM: Revoluciones por minuto.
- $\mu\text{m}$ : Micrómetros.
- nm: Nanómetros.
- DMF: N,N-dimetilformamida.
- cm: Centímetro.
- Gr: Grafeno.
- PCL: Policaprolactona.
- CNC: Nanocristales de celulosa.
- PS: Poliestireno.
- PMMA: Polimetilmetacrilato.
- PVA: Acetato de polivinilo.
- g: Gramos.
- cm<sup>3</sup>: Centímetros cúbicos.
- mm<sup>3</sup>: Milímetros cúbicos.
- J: Joules.
- MPa: Megapascales.

# Bibliografía

- [1] F. Wu, M. Misra, and A. K. Mohanty, “Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging,” *Progress in Polymer Science*, vol. 117, p. 101395, 6 2021.
- [2] E. D. Okoffo, E. Donner, S. P. McGrath, B. J. Tscharke, J. W. O’Brien, S. O’Brien, F. Ribeiro, S. D. Burrows, T. Toapanta, C. Rauert, S. Samanipour, J. F. Mueller, and K. V. Thomas, “Plastics in biosolids from 1950 to 2016: A function of global plastic production and consumption,” *Water Research*, vol. 201, p. 117367, 8 2021.
- [3] J. Brahney, M. Hallerud, E. Heim, M. Hahnenberger, and S. Sukumaran, “Plastic rain in protected areas of the United States,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 368, pp. 1257–1260, 6 2020.
- [4] “Plásticos | Greenpeace España - ES | Greenpeace España.”
- [5] P. Yaashikaa, P. Senthil Kumar, and S. Karishma, “Review on biopolymers and composites – Evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants,” *Environmental Research*, vol. 212, p. 113114, 9 2022.
- [6] N. A. Manikandan, K. Pakshirajan, and G. Pugazhenthii, “Preparation and characterization of environmentally safe and highly biodegradable microbial polyhydroxybutyrate (PHB) based graphene nanocomposites for potential food packaging applications,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 154, pp. 866–877, 7 2020.
- [7] M. Zhang, G. M. Biesold, W. Choi, J. Yu, Y. Deng, C. Silvestre, and Z. Lin, “Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging,” *Materials Today*, vol. 53, pp. 134–161, 3 2022.
- [8] M. Soltani Firouz, K. Mohi-Alden, and M. Omid, “A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: Research and development,” *Food Research International*, vol. 141, p. 110113, 3 2021.
- [9] C. R. Arza, P. Jannasch, and F. H. Maurer, “Network formation of graphene oxide in poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites,” *European Polymer Journal*, vol. 59, pp. 262–269, 10 2014.
- [10] A. S. Sethulekshmi, J. S. Jayan, S. Appukuttan, and K. Joseph, “MoS<sub>2</sub>: Advanced nanofiller for reinforcing polymer matrix,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 132, p. 114716, 8 2021.
- [11] N. Silva and H. Pålsson, “Industrial packaging and its impact on sustainability and circular economy: A systematic literature review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 333, p. 130165, 1 2022.

- [12] M. Qian, D. Liu, X. Zhang, Z. Yin, B. B. Ismail, X. Ye, and M. Guo, "A review of active packaging in bakery products: Applications and future trends," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 114, pp. 459–471, 8 2021.
- [13] J. W. Han, L. Ruiz-Garcia, J. P. Qian, and X. T. Yang, "Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 17, pp. 860–877, 7 2018.
- [14] J. Mahmud, E. Sarmast, S. Shankar, and M. Lacroix, "Advantages of nanotechnology developments in active food packaging," *Food Research International*, vol. 154, p. 111023, 4 2022.
- [15] P. Garcia-Oliveira, A. G. Pereira, M. Carpena, A. Carreira-Casais, M. Fraga-Corral, M. A. Prieto, J. Simal-Gandara, A. G. Pereira, M. Fraga-Corral, and A. Carreira-Casais, "Application of Releasing Packaging in Beverages," pp. 373–401, 2022.
- [16] A. Barska and J. Wyrwa, "Innovations in the food packaging market - Intelligent packaging - A review," *Czech Journal of Food Sciences*, vol. 35, no. 1, pp. 1–6, 2017.
- [17] S. Pirsá, I. K. Sani, and S. S. Mirtalebi, "Nano-biocomposite based color sensors: Investigation of structure, function, and applications in intelligent food packaging," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 31, p. 100789, 3 2022.
- [18] H. Cheng, H. Xu, D. Julian McClements, L. Chen, A. Jiao, Y. Tian, M. Miao, and Z. Jin, "Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications," *Food Chemistry*, vol. 375, p. 131738, 5 2022.
- [19] X. Zhai, X. Wang, J. Zhang, Z. Yang, Y. Sun, Z. Li, X. Huang, M. Holmes, Y. Gong, M. Povey, J. Shi, and X. Zou, "Extruded low density polyethylene-curcumin film: A hydrophobic ammonia sensor for intelligent food packaging," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 26, p. 100595, 12 2020.
- [20] S. S. Ahankari, A. R. Subhedar, S. S. Bhadauria, and A. Dufresne, "Nanocellulose in food packaging: A review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 255, p. 117479, 3 2021.
- [21] M. Soto, "introduccion al packaging."
- [22] PlasticsEurope, "Plásticos-Situación en 2019."
- [23] C. Vitali, R. Peters, H.-G. Janssen, and M. W.F.Nielen, "Microplastics and nanoplastics in food, water, and beverages; part I. Occurrence.," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, p. 116670, 5 2022.
- [24] S. Shankar and J. W. Rhim, "Bionanocomposite Films for Food Packaging Applications," *Innovative Food Processing Technologies: A Comprehensive Review*, pp. 234–243, 1 2018.
- [25] R. Priyadarshi, S. Roy, T. Ghosh, D. Biswas, and J. W. Rhim, "Antimicrobial nanofillers reinforced biopolymer composite films for active food packaging applications - a review," *Sustainable Materials and Technologies*, p. e00353, 11 2021.
- [26] M. J. Fabra, A. López-Rubio, and J. M. Lagaron, "Biopolymers for food packaging applications," *Smart Polymers and their Applications*, pp. 476–509, 1 2014.
- [27] D. Z. Bucci, L. B. Tavares, and I. Sell, "PHB packaging for the storage of food products," *Polymer Testing*, vol. 24, pp. 564–571, 8 2005.

- [28] “Polihidroxitirato (PHB) De Plástico Biodegradable, Estructura Química. Polímero Que Se Deriva Tanto De Bio-y Compostable. Varias Representaciones. Ilustraciones Svg, Vectoriales, Clip Art Vectorizado Libre De Derechos. Image 24396750..”
- [29] M. P. Arrieta, M. Perdiguero, S. Fiori, J. M. Kenny, and L. Peponi, “Biodegradable electrospun PLA-PHB fibers plasticized with oligomeric lactic acid,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 179, p. 109226, 9 2020.
- [30] T. Rammak, P. Boonsuk, and K. Kaewtatip, “Mechanical and barrier properties of starch blend films enhanced with kaolin for application in food packaging,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 192, pp. 1013–1020, 12 2021.
- [31] A. Samadam, R. Vallepalli, K. Neeraj Kumar, M. Sreekanth, and R. Raman Goud, “Mechanical properties evaluation and behaviour of cellulose-HDPE composite,” *Materials Today: Proceedings*, 5 2022.
- [32] “Introducción sobre propiedades de barrera del PET, parte 1 | Plastics Technology México.”
- [33] V. Jost, “Packaging related properties of commercially available biopolymers - An overview of the status quo,” *Express Polymer Letters*, vol. 12, pp. 429–435, 5 2018.
- [34] A. Mukheem, S. Shahabuddin, N. Akbar, A. Anwar, N. M. Sarih, K. Sudesh, N. A. Khan, and N. Sridewi, “Fabrication of biopolymer polyhydroxyalkanoate/chitosan and 2D molybdenum disulfide-doped scaffolds for antibacterial and biomedical applications,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 104, pp. 3121–3131, 4 2020.
- [35] R. Sharma, S. M. Jafari, and S. Sharma, “Antimicrobial bio-nanocomposites and their potential applications in food packaging,” *Food Control*, vol. 112, p. 107086, 6 2020.
- [36] X. Wang, W. Xing, X. Feng, L. Song, and Y. Hu, “MoS<sub>2</sub>/Polymer Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications,” <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1309662>, vol. 57, pp. 440–466, 7 2017.
- [37] J. W. Rhim, H. M. Park, and C. S. Ha, “Bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Progress in Polymer Science*, vol. 38, pp. 1629–1652, 10 2013.
- [38] Z.-L. Ma, C.-H. Tsou, X. Cui, J. Wu, L. Lin, H. Wen, M. R. De Guzman, C.-Y. Wang, H. Liu, Q. Xiong, and B. Liao, “Barrier properties of nanocomposites from high-density polyethylene reinforced with natural attapulgite,” *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 5, p. 100314, 1 2022.
- [39] D. Bracho, *cf-bracho\_dg*. PhD thesis.
- [40] N. Dalila R, M. K. Md Arshad, S. C. Gopinath, W. M. Norhaimi, and M. F. Fathil, “Current and future envision on developing biosensors aided by 2D molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) productions,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 132, pp. 248–264, 5 2019.
- [41] M. Zhang, K. Wang, S. Zeng, Y. Xu, W. Nie, P. Chen, and Y. Zhou, “Visible light-induced antibacterial effect of MoS<sub>2</sub>: Effect of the synthesis methods,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 411, p. 128517, 5 2021.
- [42] J. Shi, P. Yu, F. Liu, P. He, R. Wang, L. Qin, J. Zhou, X. Li, J. Zhou, X. Sui, S. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, T. C. Sum, X. Qiu, Z. Liu, and X. Liu, “3R MoS<sub>2</sub> with Broken Inversion Symmetry: A Promising Ultrathin Nonlinear Optical Device,” *Advanced*

*Materials*, vol. 29, 8 2017.

- [43] L. Chen, Y. Chuang, C.-W. Chen, and C.-D. Dong, “Facile synthesis of MoS<sub>2</sub>/ZnO quantum dots for enhanced visible-light photocatalytic performance and antibacterial applications,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 30, p. 100873, 4 2022.
- [44] M. Ahmaruzzaman and V. Gadore, “MoS<sub>2</sub> based nanocomposites: An excellent material for energy and environmental applications,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105836, 10 2021.
- [45] H. Ma, Z. Shen, and S. Ben, “Understanding the exfoliation and dispersion of MoS<sub>2</sub> nanosheets in pure water,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 517, pp. 204–212, 5 2018.
- [46] E. D. Grayfer, M. N. Kozlova, and V. E. Fedorov, “Colloidal 2D nanosheets of MoS<sub>2</sub> and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation,” 7 2017.
- [47] Deepak, R. Deb, M. G. Nair, S. Halder, A. L. Sharma, and S. R. Mohapatra, “Liquid Phase Exfoliation of MoS<sub>2</sub> Nano-sheets and Observation of Resistive Switching Memory in MoS<sub>2</sub> Nano-sheets-PVDF-HFP Composite Films,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, pp. 5447–5453, 1 2019.
- [48] E. P. Nguyen, B. J. Carey, T. Daeneke, J. Z. Ou, K. Latham, S. Zhuiykov, and K. Kalantar-Zadeh, “Investigation of two-solvent grinding-assisted liquid phase exfoliation of layered MoS<sub>2</sub>,” *Chemistry of Materials*, vol. 27, pp. 53–59, 1 2015.
- [49] X. Feng, X. Wang, W. Xing, K. Zhou, L. Song, and Y. Hu, “Liquid-exfoliated MoS<sub>2</sub> by chitosan and enhanced mechanical and thermal properties of chitosan/MoS<sub>2</sub> composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 93, pp. 76–82, 3 2014.
- [50] M. Fang, J. Long, W. Zhao, L. Wang, and G. Chen, “pH-responsive chitosan-mediated graphene dispersions,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 16771–16774, 11 2010.
- [51] K. Goh, J. K. Heising, Y. Yuan, H. E. Karahan, L. Wei, S. Zhai, J. X. Koh, N. M. Htin, F. Zhang, R. Wang, A. G. Fane, M. Dekker, F. Dehghani, and Y. Chen, “Sandwich-Architected Poly(lactic acid)-Graphene Composite Food Packaging Films,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, pp. 9994–10004, 4 2016.
- [52] D. Garcia-Garcia, J. Lopez-Martinez, R. Balart, E. Strömberg, and R. Moriana, “Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PHB/PCL) thermoplastic blend,” *European Polymer Journal*, vol. 104, pp. 10–18, 7 2018.
- [53] “UNE-EN ISO 20200:2016 Plásticos. Determinación del grado de de...”
- [54] A. Jayakumar, K. Prabhu, L. Shah, and P. Radha, “Biologically and environmentally benign approach for PHB-silver nanocomposite synthesis and its characterization,” *Polymer Testing*, vol. 81, p. 106197, 1 2020.
- [55] G. C. Iulianelli, G. d. S. David, T. N. dos Santos, P. J. O. Sebastião, and M. I. B. Tavares, “Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticle on the thermal, morphological and molecular characteristics of PHB matrix,” *Polymer Testing*, vol. 65, pp. 156–162, 2 2018.
- [56] A. Kolekar, M. Kulthe, V. Bansode, and A. Mali, “Fabrication, mechanical properties and flammability of polypropylene/MoS<sub>2</sub> composites,” *Materials Today: Proceedings*,

vol. 50, pp. 1563–1569, 2022.

- [57] Z. Matusinovic, R. Shukla, E. Manias, C. G. Hogshead, and C. A. Wilkie, “Polystyrene/molybdenum disulfide and poly(methyl methacrylate)/molybdenum disulfide nanocomposites with enhanced thermal stability,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, pp. 2481–2486, 12 2012.
- [58] M. Balouiri, M. Sadiki, and S. K. Ibnsouda, “Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review,” *Journal of Pharmaceutical Analysis*, vol. 6, pp. 71–79, 4 2016.
- [59] S. Thakur, P. Bandyopadhyay, S. H. Kim, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Enhanced physical properties of two dimensional MoS<sub>2</sub>/poly(vinyl alcohol) nanocomposites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 110, pp. 284–293, 7 2018.
- [60] S. K. Kim, J. J. Wie, Q. Mahmood, and H. S. Park, “Anomalous nanoinclusion effects of 2D MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanosheets on the mechanical stiffness of polymer nanocomposites,” *Nanoscale*, vol. 6, pp. 7430–7435, 6 2014.
- [61] E. B. Hermida, “Analysis of non linear viscoelastic behaviour View project PHB-degrading *Streptomyces* sp. SSM 5670 View project,” tech. rep.
- [62] “Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.”
- [63] D. Xu, Y. Zhu, J. Liu, Y. Li, W. Peng, G. Zhang, F. Zhang, and X. Fan, “Microwave-assisted 1T to 2H phase reversion of MoS<sub>2</sub> in solution: a fast route to processable dispersions of 2H-MoS<sub>2</sub> nanosheets and nanocomposites,” *Nanotechnology*, vol. 27, p. 385604, 8 2016.
- [64] D. Wang, L. Song, K. Zhou, X. Yu, Y. Hu, and J. Wang, “Anomalous nano-barrier effects of ultrathin molybdenum disulfide nanosheets for improving the flame retardance of polymer nanocomposites,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 14307–14317, 6 2015.
- [65] J. Liu, J. Zeng, C. Zhu, J. Miao, Y. Huang, and H. Heinz, “Interpretable molecular models for molybdenum disulfide and insight into selective peptide recognition,” *Chemical Science*, vol. 11, pp. 8708–8722, 8 2020.
- [66] Z. Chen, X. Liu, Y. Liu, S. Gunsel, and J. Luo, “Ultrathin MoS<sub>2</sub> Nanosheets with Superior Extreme Pressure Property as Boundary Lubricants,” *Scientific reports*, vol. 5, 8 2015.
- [67] S. Roy, A. Mondal, V. Yadav, A. Sarkar, R. Banerjee, P. Sanpui, and A. Jaiswal, “Mechanistic Insight into the Antibacterial Activity of Chitosan Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanosheets: Membrane Damage, Metabolic Inactivation, and Oxidative Stress,” *ACS Applied Bio Materials*, vol. 2, pp. 2738–2755, 7 2019.
- [68] T. P. Nguyen, W. Sohn, J. H. Oh, H. W. Jang, and S. Y. Kim, “Size-Dependent Properties of Two-Dimensional MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 10078–10085, 5 2016.
- [69] Z. Feng, X. Liu, L. Tan, Z. Cui, X. Yang, Z. Li, Y. Zheng, K. W. K. Yeung, and S. Wu, “Electrophoretic Deposited Stable Chitosan@MoS<sub>2</sub> Coating with Rapid In Situ Bacteria-Killing Ability under Dual-Light Irradiation,” *Small*, vol. 14, 5 2018.

- [70] D. Sahoo, B. Kumar, J. Sinha, S. Ghosh, S. S. Roy, and B. Kaviraj, “Cost effective liquid phase exfoliation of MoS<sub>2</sub> nanosheets and photocatalytic activity for wastewater treatment enforced by visible light,” *Scientific Reports 2020 10:1*, vol. 10, pp. 1–12, 7 2020.
- [71] P. Afanasiev, “Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 11, pp. 159–182, 1 2008.
- [72] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, “X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, vol. 12, 2 2022.
- [73] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors,” *Nature Nanotechnology 2011 6:3*, vol. 6, pp. 147–150, 1 2011.
- [74] D. Shahdan, M. H. Flaifel, S. H. Ahmad, R. S. Chen, and J. A. Razak, “Enhanced magnetic nanoparticles dispersion effect on the behaviour of ultrasonication-assisted compounding processing of PLA/LNR/NiZn nanocomposites,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15, pp. 5988–6000, 11 2021.
- [75] F. Guo, S. Aryana, Y. Han, and Y. Jiao, “A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites,” *Applied Sciences 2018, Vol. 8, Page 1696*, vol. 8, p. 1696, 9 2018.
- [76] T. Furukawa, H. Sato, R. Murakami, J. Zhang, I. Noda, S. Ochiai, and Y. Ozaki, “Raman microspectroscopy study of structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(l-lactic acid) blends,” *Polymer*, vol. 47, pp. 3132–3140, 4 2006.
- [77] X. Feng, P. Wen, Y. Cheng, L. Liu, Q. Tai, Y. Hu, and K. M. Liew, “Defect-free MoS<sub>2</sub> nanosheets: Advanced nanofillers for polymer nanocomposites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 81, pp. 61–68, 2 2016.
- [78] S. Chhetri, N. C. Adak, P. Samanta, N. C. Murmu, and T. Kuila, “Exploration of Mechanical and Thermal Properties of CTAB-Modified MoS<sub>2</sub>/LLDPE Composites Prepared by Melt Mixing,” *Journal of Composites Science 2018, Vol. 2, Page 37*, vol. 2, p. 37, 6 2018.
- [79] P. Anbukarasu, D. Sauvageau, and A. Elias, “Tuning the properties of polyhydroxybutyrate films using acetic acid via solvent casting,” *Scientific Reports 2015 5:1*, vol. 5, pp. 1–14, 12 2015.
- [80] A. Kiziltas, D. J. Gardner, Y. Han, and H. S. Yang, “Dynamic mechanical behavior and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC)-filled nylon 6 composites,” *Thermochimica Acta*, vol. 519, pp. 38–43, 5 2011.
- [81] I. Bibers, V. Tupureina, A. Dzene, and M. Kalnins, “Improvement of the deformative characteristics of poly- $\beta$ -hydroxybutyrate by plasticization,” *Mechanics of Composite Materials 1999 35:4*, vol. 35, no. 4, pp. 357–364, 1999.
- [82] G. Uzun and D. Aydemir, “Biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by solvent casting method,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 40, pp. 383–393, 4 2017.
- [83] M. Erceg and D. Jozic, “Preparation and characterization of poly(3-hydroxybutyrate)/Cloisite25A nanocomposites,” *E-Polymers*, 6 2013.

- [84] R. Silva-Leyton, R. Quijada, R. Bastías, N. Zamora, F. Olate-Moya, and H. Palza, “Polyethylene/graphene oxide composites toward multifunctional active packaging films,” *Composites Science and Technology*, vol. 184, p. 107888, 11 2019.
- [85] H. Palza and 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*, vol. 295, pp. 48–57, 1 2010.
- [86] H. X. Zhang, E. B. Ko, J. H. Park, Y. K. Moon, X. Q. Zhang, and K. B. Yoon, “Fabrication of polyethylene/graphene nanocomposites through in situ polymerization with a spherical graphene/MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalyst,” *Composites Science and Technology*, vol. 136, pp. 61–66, 11 2016.
- [87] L. Yao and J. He, “Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces,” *Progress in Materials Science*, vol. 61, pp. 94–143, 4 2014.
- [88] S. J. Panchu, K. Anand, K. Vijayakumar, H. Swart, M. K. Moodley, A. A. Chuturgoon, and K. Moodley, “MoS<sub>2</sub>-based nanostructures for biomedical applications and carbon nanomaterials in TB treatment,” *A Mechanistic Approach to Medicines for Tuberculosis Nanotherapy*, pp. 91–118, 1 2021.
- [89] “Sku (Kurtosis) | Area Roughness Parameters | Introduction To Roughness | KEYENCE America.”
- [90] Y. Zhu, P. Sreeramagiri, and G. Balasubramanian, “Examining the effect of flake orientation on the hydrophilicity of MoS<sub>2</sub> by molecular simulations,” *Chemical Physics Letters*, vol. 787, p. 139271, 1 2022.
- [91] P. Ciselli, R. Zhang, Z. Wang, C. T. Reynolds, M. Baxendale, and T. Peijs, “Oriented UHMW-PE/CNT composite tapes by a solution casting-drawing process using mixed-solvents,” *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 2741–2748, 10 2009.
- [92] A. Krasowska and K. Sigler, “How microorganisms use hydrophobicity and what does this mean for human needs?,” *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, vol. 4, no. AUG, p. 112, 2014.
- [93] J. G. O. C. J. Gonzales, Yolanda Meza, “Síntesis y biodegradación de polihidroxialcanoatos: plásticos de origen microbiano,”
- [94] L. Papinutti, “Hongos causantes de pudrición blanca: la utilización de sus enzimas ligninolíticas para el desarrollo de diversas tecnologías de biorremediación.”
- [95] C. Angulo-Pineda, K. Srirussamee, P. Palma, V. M. Fuenzalida, S. H. Cartmell, and H. Palza, “Electroactive 3D Printed Scaffolds Based on Percolated Composites of Polycaprolactone with Thermally Reduced Graphene Oxide for Antibacterial and Tissue Engineering Applications,” *Nanomaterials 2020, Vol. 10, Page 428*, vol. 10, p. 428, 2 2020.
- [96] M. N. Chandraprabha and K. A. Natarajan, “Microbially Induced Mineral Beneficiation,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 31, pp. 1–29, 12 2009.

# Anexo

# Cálculo tamaño cristalitas y número de láminas

Obtenido el valor de FWSHM para las partículas de MoS<sub>2</sub> exfoliadas por el nuevo método se procede a calcular el tamaño de los cristalitas utilizando la Ecuación (5.1):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$
$$D = \frac{0,9 \cdot 0,154[nm]}{0,034 \cdot \cos(14,3^\circ)}$$
$$D = 4,2[nm]$$

Así, obtenido el tamaño de los cristalitas se divide por la distancia interlaminar de las capas de MoS<sub>2</sub>:

$$L = \frac{4,2[nm]}{0,65[nm]}$$
$$L = 7$$

De este modo se tiene que las partículas exfoliadas por el nuevo método presentan en su estructura un promedio de 41 láminas. El cálculo realizado en análogo para el resto de partículas.