



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Física

**Agregado de valor a recursos naturales mediante su transformación en
envases activos aplicando tecnologías escalables**

Tesis presentada para optar al título de:

Doctora de la Universidad de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas

Lic. Lucía Marisol Quintero Borregales

Directora de Tesis: Dra. Lucía Famá

Directora adjunta: Dra. Silvia Goyanes

Consejera de estudio: Dra. Gabriela Capeluto

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos Instituto de Física de
Buenos Aires (IFIBA), CONICET-UBA

Buenos Aires, Argentina 2025

Agregado de valor a recursos naturales mediante su transformación en envases activos aplicando tecnologías escalables

Lucía Marisol Quintero Borregales

Resumen

El uso de envases plásticos para alimentos tiene graves implicaciones para el medio ambiente y la salud pública. La producción masiva de plásticos ha llevado a una alarmante acumulación de residuos en vertederos y ecosistemas, contaminando océanos y suelos. La degradación de muchos de estos materiales genera microplásticos, los cuales pueden ingresar a la cadena alimentaria y representar un riesgo para la salud humana y animal. Además, numerosos plásticos pueden liberar sustancias químicas perjudiciales que migran a los alimentos. Por otro lado, la degradación de los alimentos causada por factores microbiológicos y fisicoquímicos, resalta la necesidad de desarrollar materiales con propiedades activas que contribuyan a prolongar su vida útil. Teniendo en cuenta esto, las tendencias actuales en el desarrollo de materiales se orientan hacia el uso de envases amigables con el medio ambiente y funcionales, diseñados para minimizar el impacto ambiental y proporcionar protección al alimento. En particular, los envases activos pueden prolongar la vida útil de los alimentos a partir de su capacidad antimicrobiana y antioxidante. En este contexto, se promueve el desarrollo de materiales capaces de degradarse en condiciones específicas y la optimización de los procesos de fabricación para minimizar el uso de solventes orgánicos, reduciendo así su impacto ambiental.

En el presente trabajo se desarrollaron, mediante técnicas escalables, materiales sostenibles a base de almidón de mandioca (biobasado y biodegradable) y alcohol polivinílico (PVA), proveniente de fuente fósil pero biodegradable en un determinado ambiente. Los materiales a base de almidón fueron reforzados con nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con el mismo almidón (NPS), con la finalidad de conferirles efecto antimicrobiano. Las mallas electroestiradas de PVA fueron enriquecidas con polifenoles provenientes de extractos té negro, para conferirles actividad antioxidante.

La producción de estos materiales se realizó en cuatro etapas. En la primera, se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con el mismo almidón empleado en el material matriz (NPS), para mejorar su compatibilidad y lograr una distribución homogénea dentro de la matriz

polimérica. La segunda etapa, consistió en desarrollar nanocompuestos a base de almidón de mandioca con diferentes concentraciones de NPS. Como parte fundamental de la caracterización de este material, se estudiaron las propiedades fisicoquímicas y se le realizaron análisis de actividad antimicrobiana y de la migración del activo. Además, se evaluó su desintegración en compost comercial a lo largo del tiempo.

En una tercera etapa, se prepararon dos extractos de té negro, uno acuoso y otro hidroalcohólico, para obtener mallados de PVA con acción antioxidante electroestirando 4 sistemas precursores. Los sistemas consistieron en: a) una solución de PVA en agua, b-d) la generación de una dispersión de nanopartículas *in situ* por medio del método de desplazamiento de solvente, goteando un extracto hidroalcohólico sobre: b) una solución de PVA en agua, c) una solución de PVA en extracto acuoso y d) una solución de PVA en extracto acuoso y ácido cítrico. Los sistemas precursores c) y d) se llevaron a cabo con la finalidad de maximizar el contenido de polifenoles. En todos los casos, se analizó el contenido total de polifenoles y la actividad antioxidante. Además, se evaluó la cinética de liberación en simulantes de alimentos y se ajustó mediante la ley de difusión de Fick y los modelos de Korsmeyer-Peppas y Weibull, demostrando que los materiales estudiados mantienen la liberación en el tiempo.

Finalmente, en la última etapa, se desarrolló un nanocompuesto bicapa, mediante el electroestirado de la dispersión precursora c) sobre una película de almidón de mandioca con NPS obtenido por extrusión, con el objetivo de lograr un material activo, antioxidante y antimicrobiano. El diseño planteado combinó las propiedades fisicoquímicas y funcionales de ambos materiales. Se analizaron las interacciones entre las capas, evaluando aspectos como la adhesión y la posible migración de las nanopartículas de óxido de zinc de la capa a base de almidón hacia el mallado. Los materiales desarrollados mostraron propiedades prometedoras para su aplicación en envases activos, gracias a sus efectos antimicrobianos y antioxidantes, además de ser desintegrables en compost. Dichos resultados subrayan el potencial de los sistemas bicapa no solo como una alternativa sostenible en la industria del envasado, sino también como una estrategia para mejorar la conservación de alimentos, reduciendo tanto el impacto ambiental como el desperdicio alimentario.

PALABRAS CLAVE: Almidón, nanopartículas de óxido de zinc; extrusión; alcohol polivinílico; extracto de té negro; nanopartículas de polifenoles; electroestirado; material bicapa.

Value addition to natural resources through their transformation into active packaging using scalable technologies

Lucía Marisol Quintero Borregales

Abstract

The use of plastic food packaging has significant implications for both the environment and public health. The massive production of plastics has led to an alarming accumulation of waste in landfills and ecosystems, polluting oceans and soils. The degradation of many of these materials generates microplastics, which can enter the food chain and pose a risk to human and animal health. Additionally, numerous plastics can release harmful chemicals that migrate into food. On the other hand, food degradation caused by microbiological and physicochemical factors highlights the need for materials with active properties that help extend shelf life. Considering this, current trends in material development are shifting toward environmentally friendly and functional packaging, designed to minimize environmental impact while providing food protection. In particular, active packaging can prolong shelf life through its antimicrobial and antioxidant properties. In this context, the development of materials capable of degrading under specific conditions and the optimization of manufacturing processes to minimize the use of organic solvents are being promoted to reduce environmental impact.

In the present study, scalable techniques were employed to develop sustainable materials based on cassava starch (bio-based and biodegradable) and polyvinyl alcohol (PVA), which, despite its fossil-based origin, is biodegradable under specific conditions. Starch-based materials were reinforced with zinc oxide nanoparticles coated with the same starch (NPS) to confer antimicrobial properties. Additionally, electrospun PVA mats were enriched with polyphenols from black tea extracts to provide antioxidant activity.

The production of these materials was carried out in four stages. In the first stage, zinc oxide nanoparticles coated with the same starch used in the matrix material (NPS) were synthesized to improve compatibility and ensure a homogeneous distribution within the polymeric matrix. The second stage involved the development of cassava starch-based nanocomposites containing different NPS concentrations. A comprehensive characterization of these materials was performed, including physicochemical properties, antimicrobial activity, and active migration

analysis. Additionally, their degradation in commercial compost was evaluated over time.

In the third stage, two black tea extracts (aqueous and ethanolic) were prepared to obtain antioxidant PVA mats through the electrospinning of four precursor systems. These systems consisted of: (a) a PVA solution in water, and (b-d) the generation of in situ nanoparticle dispersions via the solvent displacement method, by dripping an ethanolic extract onto: (b) a PVA solution in water, (c) a PVA solution in aqueous extract, and (d) a PVA solution in aqueous extract with citric acid. Precursor systems (c) and (d) were designed to maximize polyphenol content.

For all cases, total polyphenol content and antioxidant activity were analyzed. Additionally, the release kinetics in food simulants were evaluated and fitted using Fick's diffusion law, as well as Korsmeyer-Peppas' and Weibull's models, demonstrating that the studied materials ensure sustained release over time.

Finally, in the last stage, a bilayer nanocomposite was developed by electrospinning precursor dispersion (c) onto an extruded cassava starch film containing NPS, aiming to obtain an active, antioxidant, and antimicrobial material. This design combined the physicochemical and functional properties of both materials. The interlayer interactions were analyzed, focusing on adhesion and the potential migration of zinc oxide nanoparticles from the starch-based layer into the electrospun mat.

The developed materials exhibited promising properties for active packaging applications due to their antimicrobial and antioxidant effects, in addition to their compostability. These results underscore the potential of bilayer systems not only as a sustainable alternative for the packaging industry but also as a strategy to enhance food preservation while reducing both environmental impact and food waste.

KEYWORDS: Starch, zinc oxide nanoparticles, extrusion, polyvinyl alcohol, black tea extract, polyphenol nanoparticles, electrospinning, bilayer material

A mis padres.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a la Universidad de Buenos Aires, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al CONICET por brindarme el espacio, las herramientas y el apoyo económico necesario para llevar a cabo este trabajo.

A mis directoras de tesis. Lucía y Silvia, mi gratitud eterna. Gracias por confiar en mí desde el inicio, por ofrecerme la oportunidad de aprender bajo su guía, y por cada consejo, enseñanza y palabra de aliento que hicieron de este camino uno enriquecedor y transformador.

A mis compañeros del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, quienes llenaron este proceso de complicidad y calidez: Ali, Davi, Aye, Mati, Fede, Nico, Danna, Lei, Pau y Darío. Gracias por su apoyo incondicional en cada desafío del laboratorio, pero también por las experiencias compartidas, las risas, los momentos de pausa que dieron sentido a cada jornada.

A mi familia, especialmente a mi Mamá y Papá, gracias por ser mi fortaleza inquebrantable, por inspirarme con su ejemplo y celebrar conmigo cada etapa de mi vida. A mis hermanos y sobrinos, por ser mi inagotable fuente de alegría, recordándome siempre lo que realmente importa en la vida. Los amo.

A Carlos y Kare, por estar ahí desde el principio de esta meta, creyendo en mí incluso en los momentos en que yo dudaba. Por no dejarme caer y recordarme siempre que valía la pena continuar. Su apoyo incondicional y su amistad son, sin duda, de los mayores regalos que la vida me ha dado. Gracias por caminar conmigo en este viaje, por ser mi refugio y mi impulso. Este logro no habría sido posible sin ustedes; es tan suyo como mío.

A todos mis amigos y familiares, ustedes quienes me acompañan en el presente y a quienes, aunque ya no estén, permanecen en mi recuerdo. De alguna forma dejaron su huella en este camino, les dedico cada página de este trabajo. Este logro no es únicamente mío; es de todos los que caminaron conmigo.

GLOSARIO DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

AC	Ácido cítrico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AOAC	Asociación oficial de químicos analíticos
APC	Agar de recuento en placa
ASTM	Sociedad estadounidense para pruebas y materiales
ATR	Reflectancia total atenuada
BFTEM	Microscopía electrónica de transmisión de campo claro
Bi	Material bicapa
CTP	Contenido total de polifenoles
CTPC	Contenido total de polifenoles cargados a las mallas
CTPE	Contenido total de polifenoles extraídos de las mallas
CR	Fracción cristalina
DPPH	1,1-difenil-2-picrilhidrazilo
DRX	Difracción de rayos X
E	Módulo de Young
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EDS	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía
E_g	Energía del band gap directo
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
EMS	Energía mecánica específica

F-C	Folin-Ciocalteu
FE-SEM	Microscopio electrónico de emisión de campo
FTIR-ATR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada
GAE	Equivalentes de ácido gálico
GMS	Monoestearato de glicerilo
GRAS	Generalmente reconocido como seguro
I%	Porcentaje de inhibición
LB	Caldo Luria-Bertani
LPMC	Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos
MC	Contenido de humedad
NP	Nanopartículas de óxido de zinc
NPS	Nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con almidón de mandioca
OE	Objetivo específico
OP	Opacidad
PV _A	Alcohol polivinílico
PV _A _A	Mallado de PVA electroestirado a partir de una solución precursora en donde se disolvió PVA en agua.
PV _A _{A-NP}	Mallado de PVA electroestirado a partir de una dispersión de nanopartículas ricas en polifenoles, obtenidas <i>in situ</i> mediante el goteo del extracto hidroalcohólico de té negro, sobre una solución de PVA en agua como cosolvente.

PVA _{TA-NP}	Mallado de PVA electroestirado a partir de una dispersión de nanopartículas ricas en polifenoles, obtenidas <i>in situ</i> mediante el goteo del extracto hidroalcohólico, sobre una solución de PVA en extracto acuoso de té negro como cosolvente.
PVA _{TA-AC-NP}	Mallado de PVA electroestirado a partir de una dispersión de nanopartículas ricas en polifenoles, obtenidas <i>in situ</i> mediante el goteo del extracto hidroalcohólico, sobre una solución de PVA con ácido cítrico en extracto acuoso como cosolvente.
PBS	Solución salina fosfatada
R	Índice de actividad antimicrobiana
RH	Humedad relativa
S	Película de almidón termoplástico
S/NPS _{0,5}	Nanocompuesto con 0,5% p/p de NPS
S/NPS ₁	Nanocompuesto con 1% p/p de NPS
S/NPS ₂	Nanocompuesto con 2% p/p de NPS
S/NPS ₅	Nanocompuesto con 5% p/p de NPS
s-PVA _A	Solución precursora de PVA en agua
d-PVA _{A-NP}	Dispersión precursora de nanopartículas ricas en polifenoles, obtenidas <i>in situ</i> mediante el goteo del extracto hidroalcohólico sobre una solución de PVA en agua como cosolvente.
d-PVA _{TA-NP}	Dispersión precursora de nanopartículas ricas en polifenoles, obtenidas <i>in situ</i> mediante el goteo del extracto hidroalcohólico sobre una solución de PVA en el extracto acuoso de té negro como cosolvente.

d-PVA _{TA-AC-NP}	Dispersión precursora de nanopartículas ricas en polifenoles, obtenidas <i>in situ</i> mediante el goteo del extracto hidroalcohólico sobre una solución de PVA con ácido cítrico en el extracto acuoso de té negro como cosolvente.
SAED	Difracción de electrones de área seleccionada
SEM	Microscopía electrónica de barrido
T	Tenacidad tensil
TA	Extracto acuoso de polifenoles de té negro
TE	Extracto hidroalcohólico de polifenoles de té negro
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
Trolox	6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-C
UA	Unidades de absorbancia
UFC	Unidades formadoras de colonias
WS	Solubilidad en agua
WVP	Permeabilidad al vapor de agua
σ_b	Tensión de rotura
ε_b	Deformación a rotura
%RP	Porcentaje de polifenoles liberados
θ	Ángulo de contacto
θ_A	Ángulo de contacto de una gota de agua
θ_{Ac}	Ángulo de contacto de una gota de simulante ácido
θ_H	Ángulo de contacto de una gota de simulante hidrofílico

θ_L Ángulo de contacto de una gota de simulante lipofílico

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contexto y motivación	1
1.2. Objetivos	5
1.3. Bioplásticos (Biobasados + Biodegradables) para aplicación en envases.....	7
1.3.1. Almidón	9
1.4. Películas a base de almidón de mandioca obtenidas por extrusión	11
1.4.1. Proceso de extrusión.....	12
1.5. Nanocompuestos de almidón de mandioca	13
1.5.1. Nanocompuestos antimicrobianos a base de almidón con NP	14
1.5.1.1. Síntesis verde de nanopartículas de óxido de zinc	16
1.6. Mallados de PVA obtenidos por electroestirado	18
1.6.1. Mallados antioxidantes de PVA con polifenoles de té negro.....	19
1.6.1.1. Polifenoles de té negro	21
1.6.1.1.a. Nanopartículas ricas en polifenoles de té negro	22
1.7. Materiales bicapa.....	23
1.7.1. Técnicas de preparación de películas bicapa	24
1.7.2. Películas bicapa funcionales	25
1.8. Referencias.....	26

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA.....	41
2.1.Nanopartículas activas	41
2.1.1.Nanopartículas de óxido de zinc	41
2.1.1.1.Obtención.....	41
2.1.1.2.Caracterización	42
2.1.1.2.a.Morfología.....	42
2.1.1.2.b.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	43
2.1.1.2.c.Análisis termogravimétrico	43
2.1.1.2.d.Estructura cristalina	43
2.1.1.2.e.Actividad antibacteriana	43
2.1.2.Nanopartículas ricas en polifenoles de té negro	44
2.1.2.1.Obtención <i>in situ</i>	44
2.1.2.1.a.Extracto acuoso (T _A).....	44
2.1.2.1.b.Extracto hidroalcohólico (T _E).....	44
2.1.2.1.c.Síntesis de nanopartículas usando como cosolvente una solución de PVA en agua y una solución de PVA en extracto acuoso con y sin ácido cítrico	45
2.1.2.2.Caracterización	45
2.1.2.2.a.Rendimiento de extracción	45
2.1.2.2.b.Contenido de polifenoles y actividad antioxidante	45

2.1.2.2.c.Morfología	47
2.1.2.2.d.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	47
2.1.2.2.e.Análisis termogravimétrico	48
2.2.Nanocompuestos de almidón de mandioca y S/NPS elaborados por extrusión de boquilla plana seguida de calandrado	48
2.2.1.Preparación de las mezclas.....	48
2.2.2.Proceso de extrusión de boquilla plana seguida de calandrado	48
2.2.3.Caracterización	49
2.2.3.1.Morfología.....	49
2.2.3.2.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	49
2.2.3.3.Análisis termogravimétrico	50
2.2.3.4.Estructura cristalina	50
2.2.3.5.Susceptibilidad al agua	50
2.2.3.5.a.Contenido de humedad.....	50
2.2.3.5.b.Solubilidad en agua.....	50
2.2.3.5.c.Permabilidad al vapor de agua	50
2.2.3.5.d.Ángulo de contacto	51
2.2.3.6.Opacidad	51

2.2.3.7.Tensión uniaxial	52
2.2.3.8.Protección al UV	52
2.2.3.9.Desintegración en compost.....	52
2.2.3.10.Actividad antimicrobiana.....	53
2.2.3.11.Migración de Zn^{2+}	53
2.3.Mallados de nanofibras de PVA con nanopartículas por electroestirado.....	54
2.3.1.Obtención.....	54
2.3.1.1.Solución y dispersiones precursoras	54
2.3.1.1.a.Solución de PVA en agua (s-PVA _A)	54
2.3.1.1.b.Dispersión de nanopartículas generadas <i>in situ</i> en una solución de PVA en agua (d-PVA _{A-NP}).....	54
2.3.1.1.c.Dispersión de nanopartículas generadas <i>in situ</i> en una solución de PVA en un extracto acuoso (d-PVATA-NP)	54
2.3.1.1.d.Dispersión de nanopartículas generadas <i>in situ</i> en una solución de PVA y ácido cítrico en un extracto acuoso (d-PVATA-AC-NP)	54
2.3.1.2.Proceso de electroestirado	55
2.3.2.Caracterización	56
2.3.2.1.Solución y dispersiones precursoras	56
2.3.2.1.a.Conductividad y pH.....	56
2.3.2.1.b.Viscosidad	56

2.3.2.2.Mallados.....	56
2.3.2.2.a.Morfología.....	56
2.3.2.2.b.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	57
2.3.2.2.c.Análisis termogravimétrico	57
2.3.2.2.d.Susceptibilidad al agua.....	57
2.3.2.2.e.Contenido total de polifenoles y actividad antioxidante	57
2.3.2.2.f.Liberación de polifenoles en simulantes de alimentos.....	58
2.4. Película bicapa	60
2.4.1.Obtención.....	60
2.4.2.Caracterización	61
2.4.2.1.Morfología.....	61
2.4.2.2.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	62
2.4.2.3.Análisis termogravimétrico	62
2.4.2.4.Estructura cristalina	62
2.4.2.5.Susceptibilidad al agua.....	62
2.4.2.6.Opacidad	62
2.4.2.7.Tensión uniaxial	63
2.4.2.8.Desintegración en compost	63

2.4.2.9. Contenido total de polifenoles y actividad antioxidante	64
2.4.2.10. Migración de Zn^{2+} entre capas	64
2.5. Análisis de datos	65
2.6. Referencias.....	65
CAPÍTULO 3: PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE MANDIOCA CON NPS OBTENIDAS POR EXTRUSIÓN DE BOQUILLA PLANA SEGUIDA DE CALANDRADO	69
3.1. Introducción	69
3.2. Metodología.....	70
3.2.1. Materiales	70
3.3. Resultados y discusión	71
3.3.1. Nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con almidón (NPS)	71
3.3.1.1. Contenido de almidón.....	71
3.3.1.2. Morfología.....	71
3.3.1.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	74
3.3.1.4. Análisis termogravimétrico	75
3.3.1.5. Estructura cristalina	75
3.3.1.6. Protección al UV.....	76
3.3.1.7. Actividad antimicrobiana	77
3.3.2. Nanocompuestos de almidón con NPS.....	78

3.3.2.1.Morfología.....	78
3.3.2.2.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	80
3.3.2.3.Análisis termogravimétrico	80
3.3.2.4.Estructura cristalina	82
3.3.2.5.Susceptibilidad al agua.....	83
3.3.2.6.Tensión uniaxial	85
3.3.2.7.Protección al UV.....	86
3.3.2.8.Desintegración en compost	88
3.3.2.9.Actividad antimicrobiana	89
3.3.2.10.Migración de Zn^{2+}	90
3.4. Conclusiones parciales	90
3.5. Referencias.....	91
CAPÍTULO 4: MALLADOS ELECTROESTIRADOS DE ALCOHOL POLIVINILICO CON POLIFENOLES DE TÉ NEGRO.....	100
4.1.Introducción.....	100
4.2.Metodología.....	101
4.2.1.Materiales	101
4.3.Resultados y discusión	103
4.3.1.Extractos de té negro, solución y dispersiones precursoras	103

4.3.1.1.Rendimiento de extracción, contenido de polifenoles y actividad antioxidante	103
4.3.1.2.Morfología.....	104
4.3.1.3.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	105
4.3.1.4.Conductividad, pH y viscosidad.....	107
4.3.2.Mallados de nanofibras de PVA con nanopartículas	108
4.3.2.1.Morfología.....	108
4.3.2.2.Contenido total de polifenoles y actividad antioxidante	110
4.3.2.3.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	111
4.3.2.4.Susceptibilidad al agua.....	112
4.3.2.5.Liberación de polifenoles en simulantes de alimentos.....	113
4.4. Conclusiones parciales	117
4.5. Referencias.....	118
CAPÍTULO 5: PELÍCULA BICAPA	125
5.1.Introducción	125
5.2. Metodología.....	127
5.2.1.Materiales	127
5.2.2.Preparación del material bicapa	127
5.3.Resultados y discusión	127

5.3.1.Morfología.....	128
5.3.2.Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	130
5.3.3.Análisis termogravimétrico	131
5.3.4.Estructura cristalina	132
5.3.5.Susceptibilidad al agua.....	133
5.3.6.Opacidad	135
5.3.7.Tensión uniaxial	135
5.3.8.Desintegración en compost	137
5.3.9.Contenido total de polifenoles y actividad antioxidante	138
5.3.10.Migración de Zn^{2+}	138
5.4.Conclusiones parciales.....	139
5.5.Referencias.....	140
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	142
6.1.Conclusiones generales.....	142
6.2.Perspectivas futuras.....	143
Artículos publicados	143
Capítulos de libro.....	144
Trabajos presentados en congresos.....	144
Comentarios finales de la autora	145

CAPÍTULO 7: BARBIJOS ATOM PROTECT	146
7.1.Introducción	146
7.2.Metodología.....	148
7.2.1.Telas activas de algodón-poliéster	148
7.2.1.1.Elección del polímero	148
7.2.1.2.Soluciones activas con propiedades antivirales, bactericidas y fungicida.	151
7.2.1.3.Proceso de impregnación.....	151
7.3.Resultados y discusión	151
7.3.1. Verificación de la incorporación de los activos en las telas de algodón-poliéster	153
7.3.2.Barbijo social	156
7.4.Conclusiones	153
7.5.Referencias.....	154
APÉNDICE	156
A.1.Extrusión	156
A.2.Electroestirado	158
A.3.Determinación de polifenoles y actividad antioxidante.	160
A.4.Referencias.....	160

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Resumen

En este capítulo se describen los conceptos y antecedentes más relevantes respecto de los materiales y tecnologías empleados a lo largo de la tesis. En particular, se introduce el concepto de materiales biobasados y biodegradables, envases funcionales, tipos de agentes activos con foco en los antimicrobianos y los antioxidantes, los nanocompuestos, y la importancia de los envases laminados como los bicapas, así como las generalidades y relevancia de las técnicas de procesamiento empleadas.

1.1.Contexto y motivación

La producción masiva de la demanda mundial de plásticos de origen fósil se incrementó en cerca de un 20000% en los últimos 65 años, alcanzando los 414 millones de toneladas solo en el año 2023 (Plastic Europa, 2024). Los principales países productores son China (33%), el resto de Asia (19%), Estados Unidos (17%) y Europa (12%). Si bien, el uso de estos plásticos ha demostrado múltiples beneficios en el pasado, en la actualidad, plantea serios problemas ambientales y de salud debido a su naturaleza no biodegradable y, hasta la fecha, a la ausencia de políticas sólidas y eficientes de reciclaje. De hecho, durante el año 2023 solo ~ 10% de la producción anual fue reciclada (Plastic Europe, 2024). Esto implica que, del total de desechos plásticos generados anualmente a nivel mundial, alrededor de 133 millones de toneladas contaminan los entornos terrestres y acuáticos (Plastic Europa, 2024; Espinoza, 2024; Dhall y col., 2020; Ritchie y col., 2018; Sid y col., 2021).

Estos problemas han llevado a varios países a prohibir o restringir el uso de plásticos no reciclables y a buscar alternativas más sostenibles. Una solución a corto plazo es trabajar con polímeros de origen fósil que sean biodegradables en condiciones específicas, mientras que, la solución óptima es el desarrollo de materiales biodegradables y compostables a partir de polímeros de origen biológico. Por otro lado, actualmente las regulaciones ambientales, de la Directiva (UE) 2018/852 del Parlamento Europeo y del Consejo, junto con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), establecen normativas estrictas para el reciclaje y la reducción de residuos derivados de envases. Estas disposiciones fomentan el desarrollo de envases sostenibles mediante

el empleo de materiales biobasados, biodegradables o con características que minimicen su impacto ambiental. Sin embargo, la biodegradación de estos materiales depende del entorno y de las condiciones de su disposición final.

Entre los materiales biobasados, el almidón destaca por su capacidad de biodegradarse en una amplia variedad de condiciones ambientales, convirtiéndolo en una opción altamente viable para aplicaciones sostenibles. Además, es considerado “Generally Recognized As Safe” (GRAS) por la “Food and Drug Administration” (FDA) (FDA 21CFR178.3297, 2011); su disponibilidad es alta, su costo es bajo, puede combinarse con diferentes plastificantes para procesarse por extrusión, calandrado y/o soplado, obteniéndose films transparentes. Por otro lado, el alcohol polivinílico (PVA) es un polímero sintético de amplia disponibilidad en Argentina y de bajo costo. Aunque se obtiene a partir de fuentes fósiles, presenta biodegradabilidad en un rango de temperatura moderado (25-37°C), lo que permite su descomposición mediante la acción de diversas cepas bacterianas, como *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus sp.* y *Rhodococcus ruber*, así como de hongos del género *Fusarium*, *Penicillium* y *Chaetomium globosum* (Liu y col., 2019; Wu y col., 2019; Stoica-Guzun y col., 2011). Una de las aplicaciones más importantes del PVA que forma soluciones acuosas electroestirables, es la fabricación de nanofibras, a las cuales se les puede conferir actividad antimicrobiana o antioxidante por medio de la incorporación de compuestos activos como nanopartículas metálicas o polifenoles, entre otros.

El procesamiento de estos polímeros permite la obtención de materiales activos por medio de las técnicas de extrusión y electroestirado. Por un lado, la extrusión permite la fabricación de películas con control sobre la composición y morfología, optimizando la dispersión de aditivos y la compatibilidad entre polímeros. Por otro lado, el electroestirado permite la generación de nanofibras con una alta relación superficie-volumen, mejorando propiedades como la liberación de activos. Además, la combinación de ambas técnicas de procesamiento permite diseñar materiales para aplicaciones en empaques activos, liberación controlada de compuestos bioactivos y refuerzos en biopolímeros.

Este trabajo propone el uso de técnicas escalables, como la extrusión y el electroestirado, para desarrollar envases biodegradables en condiciones específicas, dotados de actividad funcional. Además, estos envases no solo pueden interactuar con el entorno y ofrecer propiedades adicionales más allá de la contención o protección del producto, sino que también podrían prolongar la vida útil de los alimentos gracias a sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes.

Para garantizar la viabilidad y posible transferencia de estos desarrollos al sector industrial, durante la tesis se establecen dos premisas: 1) procesar los materiales empleando técnicas industriales con equipos a escala de laboratorio (extrusión y electroestirado) y 2) en lo posible, seguir las tendencias del mercado en el tema de envases. Estas incluyen envases translúcidos (Morton, 2018) y envases activos que prolongan la vida útil del producto, preferiblemente utilizando compuestos ancestrales (Zapién y col., 2023).

El diseño de estos envases se basa en los principios de nanotecnología y física de los materiales compuestos, donde la incorporación de nanopartículas metálicas permite maximizar la transferencia de esfuerzos dentro de la matriz polimérica. Particularmente, para las nanopartículas de óxido de zinc, ha sido reportada una significativa actividad antimicrobiana, estabilidad térmica y compatibilidad con biopolímeros, convirtiéndolas en una opción atractiva para desarrollar materiales activos (Adeyemi y col., 2023). Cuando estas se encuentran homogéneamente dispersas, contribuyen a prevenir la propagación de fisuras, mejorando la resistencia del material. Uno de los desafíos más importantes en el desarrollo de nanocompuestos es prevenir la aglomeración de las nanopartículas, ya que al aglutinarse pierden su escala nanométrica y, con ello, las propiedades únicas asociadas. Para lograr una distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz es necesario lograr el confinamiento a escala nanométrica, junto con una alta afinidad entre la matriz y la carga. Adicionalmente, para mantener su funcionalidad, es fundamental mejorar su adhesión a la matriz polimérica y prevenir la separación de fases. Una estrategia efectiva para lograrlo es el recubrimiento con materiales compatibles, como el almidón (Adeyemi y col., 2023). El recubrimiento favorece una mayor afinidad, promoviendo una dispersión homogénea y una adhesión más fuerte. En este sentido, uno de los principales desafíos es recubrir las nanopartículas de óxido de zinc con almidón de mandioca y evaluar si esta estrategia permite conservar sus propiedades antimicrobianas sin comprometer sus propiedades mecánicas, desintegración en compost comercial y su susceptibilidad al agua, en comparación con la matriz. Además, ya que las nanocargas de óxido de zinc recubiertas con almidón pueden soportar sin dificultad las temperaturas de extrusión del almidón, se propone la fabricación de un nanocompuesto mediante extrusión, optimizando así la integración de las nanopartículas en la matriz de almidón.

Dado que esta investigación se enfoca en el desarrollo de envases capaces de prolongar la vida útil de los alimentos, resulta conveniente la incorporación de compuestos con actividad antioxidante.

Entre ellos, los polifenoles, como los presentes en el té negro, destacan por sus propiedades bioactivas. Estos compuestos, derivados de las hojas de *Camellia sinensis*, pueden obtenerse en diversas formas, incluyendo extracto acuoso, hidroalcohólico y en forma de nanopartículas mediante la técnica de desplazamiento de solvente (Lan y col., 2021). Sin embargo, estos son sensibles a la temperatura, para abordar este problema se propone su incorporación en una malla de nanofibras de PVA, obtenidas mediante la técnica de electroestirado en frío.

Las nanofibras obtenidas mediante electroestirado presentan una morfología que favorece la rápida liberación de los activos incorporados. Sin embargo, esta liberación no se mantiene de forma sostenida en el tiempo, lo que limita su aplicación en sistemas que requieren una liberación prolongada. Para solventar esta problemática, es relevante implementar estrategias, como encapsulación y la variación en las formas de incorporación de los activos en la matriz, que reduzcan la migración de los activos y extiendan su efecto en el tiempo.

Bajo esta perspectiva, esta investigación enfatiza la necesidad de ajustar los métodos de incorporación de los activos, de diferentes morfologías, en las nanofibras para regular la cinética de su liberación. Por ejemplo, cuando un activo se encuentra en estado líquido, tiende a liberarse rápidamente de la matriz. En contraste, si se encuentra encapsulado en forma de nanopartículas, la liberación es más lenta debido a la tortuosidad que sufre por efecto del tamaño. De esta manera, la combinación de los distintos estados en los que se encuentra el activo, es este caso como extracto acuoso y/o extracto hidroalcohólico, utilizados para la formación de nanopartículas por el método de desplazamiento de solvente, permite diseñar un sistema que regula la migración y controla la liberación del compuesto activo.

Desde hace años, el mercado ha adoptado el uso de envases multicapa, donde cada capa cumple una función específica. Siguiendo este principio, en esta tesis se propone el desarrollo de un material bicapa, donde la capa externa tenga acción antimicrobiana para proteger el envase, mientras que la capa interna incorpore polifenoles, permitiendo su liberación gradual y contribuyendo a la extensión de la vida útil del alimento. La capa antimicrobiana consistió en un nanocompuesto desarrollado a base de almidón de mandioca con las nanopartículas recubiertas con la misma matriz polimérica. La capa antioxidante está compuesta por el electroestirado de la dispersión precursora de PVA con nanopartículas ricas en polifenoles de té negro generadas sobre una solución de PVA en extracto acuoso sobre la película antimicrobiana, con el objetivo de lograr un material funcional, antioxidante y antimicrobiano. En este contexto, esta tesis tiene como

motivación principal el desarrollo de materiales a base de polímeros biodegradables y componentes activos para su uso en envases funcionales en aplicaciones alimentarias, incorporando principios de nanotecnología. Adicionalmente, se busca generar conocimiento de las propiedades fisicoquímicas asociadas a la incorporación de componentes activos, así como sobre las interacciones estructurales y funcionales entre las capas que conforman un envase bicapa con capacidad activa.

En función de esta motivación los objetivos de la tesis son los siguientes:

1.2.Objetivos

El objetivo general de la tesis es la generación de conocimiento asociado al desarrollo de envases activos y aptos para contacto con alimentos, a partir de materiales biobasados y/o biodegradables y dos tipos de nanopartículas obtenidas empleando técnicas verdes, una con efecto antimicrobiano y otra como antioxidante. Con la finalidad de obtener un material escalable, se evaluarán dos técnicas de procesamiento, una típica, como la extrusión de boquilla plana, y una emergente, como la técnica de electroestirado.

En ese marco, los objetivos específicos de la tesis son:

1. Obtener nanopartículas de óxido de zinc con capacidad antimicrobiana mediante una síntesis verde que permita generar un recubrimiento con el mismo almidón del material matriz.
2. Evaluar el efecto de la incorporación de diferentes concentraciones de las nanopartículas desarrolladas en el objetivo 1 en nanocompuestos a base de almidón de mandioca elaborados por extrusión de boquilla plana seguido de calandrado en las propiedades fisicoquímicas, la actividad antimicrobiana y la migración desde el material matriz hacia simulantes de alimentos.
3. Obtener extractos acuoso y hidroalcohólico de té negro.
4. Obtener una solución y 3 dispersiones precursoras para ser utilizadas en la técnica de electroestirado:
 - a) Solución precursora de PVA en agua.
 - b) Dispersión precursora de nanopartículas ricas en polifenoles formadas *in situ* en una solución de PVA en agua, a partir del goteo de extracto hidroalcohólico de té negro sobre

una solución de PVA en agua como cosolvente.

- c) Dispersión precursora de nanopartículas ricas en polifenoles formadas *in situ* en una solución de PVA en extracto acuoso de té negro, a partir del goteo de extracto hidroalcohólico sobre una solución de PVA en extracto acuoso de té negro como cosolvente
 - d) Dispersión precursora de nanopartículas ricas en polifenoles formadas *in situ* en una solución de PVA en extracto acuoso de té negro con ácido cítrico, a partir del goteo de extracto hidroalcohólico sobre una solución de PVA con ácido cítrico en extracto acuoso de té negro como cosolvente.
- 5. Obtener mallados a partir de los sistemas precursores del objetivo 4 mediante la técnica de electroestirado.
 - 6. Evaluar el contenido total de polifenoles y actividad antioxidante de los mallados desarrollados en el objetivo 5.
 - 7. Obtener un material con capacidad antimicrobiana y antioxidante combinando los materiales desarrollados en los objetivos 3 y 4(c).

Se utilizaron los conocimientos adquiridos para el desarrollo de materiales biodegradables con interés físico y tecnológico. Cada uno de los desarrollos fue elegido por una motivación académica e industrial en el contexto del agregado de valor a recursos naturales y envases activos aplicando tecnologías escalables como la extrusión y electroestirado. En este marco, se estudiaron procesos de caracterización de los materiales obtenidos en los que se abarcan distintas áreas de la física.

La tesis está organizada de la siguiente manera: en el Capítulo 1 se introducen los conceptos fundamentales utilizados a lo largo de la tesis, incluyendo una explicación completa de la técnica y la literatura más reciente, sus dificultades y aplicaciones. En el Capítulo 2 se presentan las técnicas de síntesis y caracterización, y los dispositivos usados. En el Capítulo 3 se estudia el efecto del recubrimiento de almidón en nanopartículas de óxido de zinc (NPS) sobre sus propiedades fisicoquímicas y actividad antimicrobiana (OE-1). Se evalúan diferentes concentraciones de NPS (0; 0,5; 1; 2 y 5% p/p de almidón) en nanocompuestos de almidón de mandioca obtenidos por extrusión de boquilla plana seguida de calandrado (OE-2). En el Capítulo 4 se obtienen extractos acuoso e hidroalcohólico de té negro (OE-3) y se generan nanopartículas *in situ* a partir del extracto hidroalcohólico de té negro mediante el desplazamiento de solvente en soluciones de PVA con agua, extracto acuoso de té negro y extracto acuoso de té negro con ácido cítrico, optimizando la

concentración de polifenoles (OE-4b-d). Se obtienen mallados a partir de los sistemas precursores (OE-5) y se analiza su efecto en propiedades fisicoquímicas, actividad antioxidante y liberación de polifenoles en mallas nanoestructuradas preparadas por electroestirado (OE-6). En el Capítulo 5, se diseña un material bicapa combinando las propiedades más destacadas de los capítulos 3 y 4: una capa interna de PVA conteniendo los polifenoles del extracto acuoso y los del extracto hidroalcohólico, y una capa externa antimicrobiana, con nanocompuestos de 2% p/p de NPS, maximizando los efectos activos para aplicaciones avanzadas (OE-7). En el Capítulo 6 se exponen las conclusiones generales del trabajo y las perspectivas a futuro. Finalmente, en el Capítulo 7 se muestra un desarrollo adicional en el marco de la pandemia por COVID-19 que consiste en la combinación de telas de microfibras con compuestos de nano y micropartículas con actividad biocida.

1.3.Bioplásticos (Biobasados + Biodegradables) para aplicación en envases

La industria alimentaria demanda un alto consumo de plásticos en el envasado de alimentos, ya que es un recurso fundamental para garantizar la seguridad de los mismos. El uso generalizado de los plásticos a lo largo de la historia ha estado impulsado por sus numerosas ventajas, como su baja densidad, y alta resistencia y flexibilidad (Schutz y col., 2024; Jadhav y col., 2021). Sin embargo, los plásticos no degradables generan residuos que contaminan los ecosistemas terrestres y marinos, acentuando la crisis actual de contaminación ambiental, afectando la biodiversidad y amplificando los efectos del cambio climático. Su descomposición da lugar a microplásticos, particularmente problemáticos en los ecosistemas marinos debido a su difícil detección y prácticamente nula recuperación. Esto facilita el transporte y la bioacumulación de contaminantes tóxicos y persistentes en la cadena alimentaria a través del consumo de productos marinos (Schutz y col., 2024; Gola y col., 2021). Además, existe una creciente preocupación por el impacto en la salud humana derivada de la migración de sustancias tóxicas utilizadas en la fabricación de plásticos hacia los alimentos (Ordóñez y col., 2024; Zhang y col., 2022).

Esta problemática ha impulsado la necesidad de reducir el uso de plásticos derivados de combustibles fósiles no degradables en el envasado de alimentos, orientándose hacia un futuro más sostenible.

Entre las diferentes alternativas más prometedoras y en plena investigación para contribuir

significativamente a mitigar el daño ecológico, se encuentran los bioplásticos (Kane y col., 2022). Los bioplásticos son materiales que pueden derivar de fuentes renovables biodegradables o no biodegradables (biobasados), o de fuentes no renovables (fuentes fósiles) que presenten capacidad de biodegradación (Fig. 1.1).

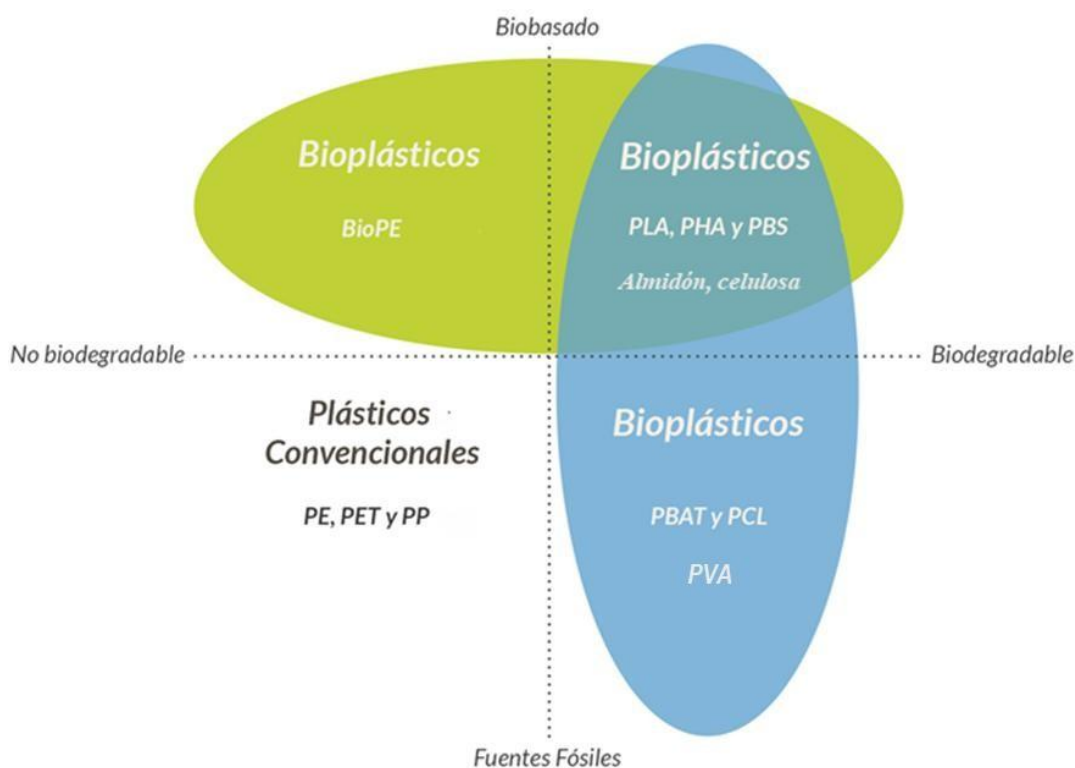


Figura 1.1. Tipos de bioplásticos. Tomado de Fredi y col. (2021)

Particularmente, en el caso de los biopolímeros, como el almidón, celulosa, lípidos, entre otros, la capacidad de producción mundial ha experimentado un crecimiento significativo, superando los 2 millones de toneladas en 2023 (European Bioplastics, 2024). Se estima que para 2029 esta cifra alcance los 5,7 millones de toneladas, en respuesta a las crecientes demandas de la sociedad moderna (Fig. 1.2).

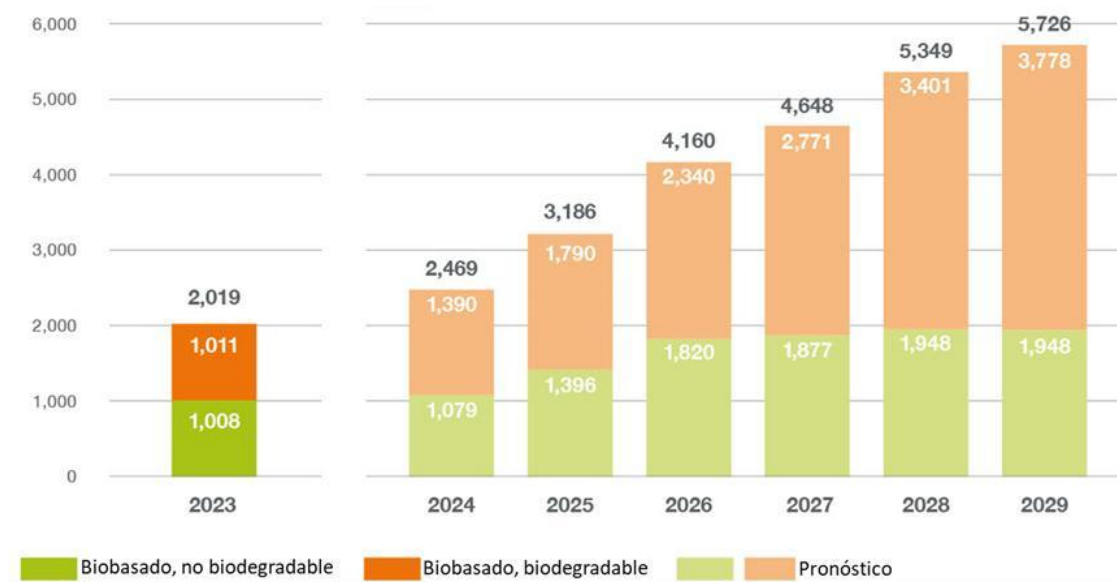


Figura 1.2. Capacidad de producción global de plásticos biodegradables y biobasados, expresado en 1000 toneladas. Tomado de European bioplastics (2024).

Entre los biopolímeros más prometedores para su posible implementación en envases de alimentos, se destaca el almidón, por ser biodegradable, compostable, renovable, de bajo costo y ampliamente accesible. Además, es un excelente formador de películas termoplásticas (Othman y col., 2024)

1.3.1. Almidón

El almidón es un biopolímero semicristalino que actúa como reserva de carbohidratos en diversas plantas, como cereales, raíces, tubérculos, semillas y frutas. Los gránulos de almidón varían en forma, tamaño, estructura y composición química, dependiendo de su origen (Schutz y col., 2024; Apriyanto y col., 2022). Generalmente, estos gránulos están compuestos por dos fracciones principales: amilosa, un polímero lineal de glucosa con enlaces α -(1→4), y amilopectina, que es altamente ramificada y posee cadenas cortas unidas por enlaces α -(1→6) a las partes lineales de la macromolécula (Fig. 1.3) (Othman y col., 2024); y presentan una organización estructural compleja, con regiones cristalinas y amorfas. Las regiones cristalinas están formadas por cadenas ramificadas de amilopectina, alternadas con capas amorfas. Esta estructura semicristalina resulta de la disposición radial de las macromoléculas lineales y ramificadas, las cuales se asocian en paralelo mediante enlaces de hidrógeno, formando regiones cristalinas (Ai y col., 2024).

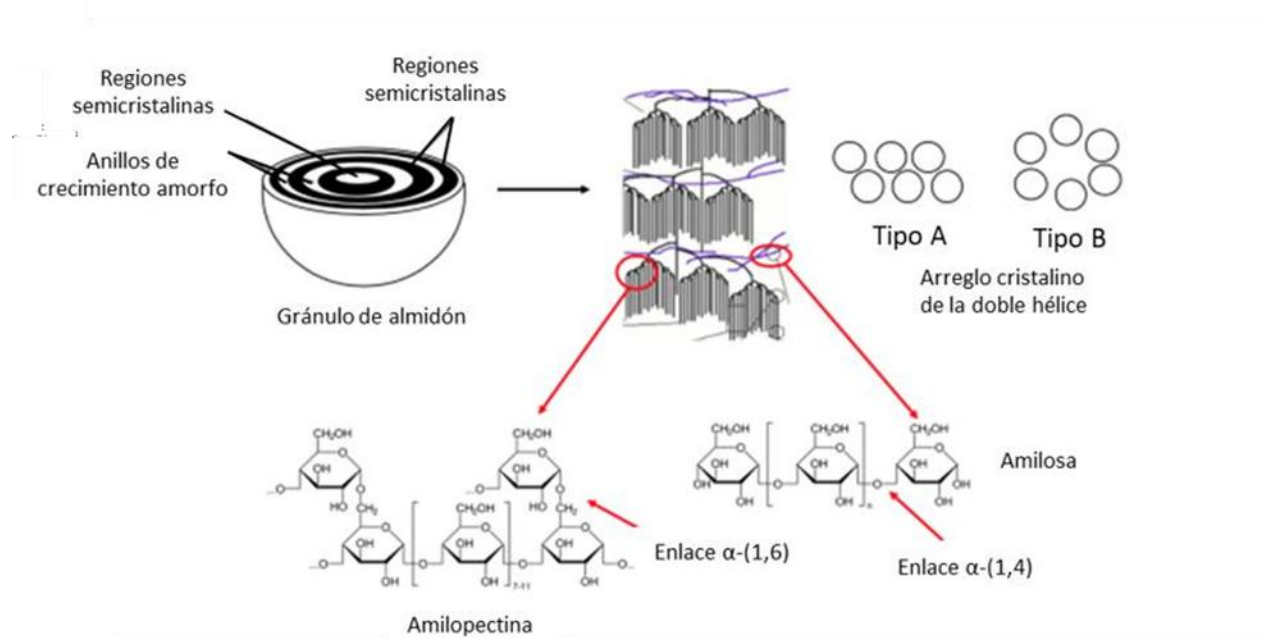


Figura 1.3. Esquema de un gránulo de almidón y de estructura química de la amilosa y amilopectina. Tomado de Liu y col., 2005

El grado de ordenamiento estructural de los gránulos de almidón influye directamente en sus propiedades de birrefringencia y cristalinidad, la cual se relaciona principalmente con la formación de dobles hélices en las ramificaciones de la amilopectina y presenta variaciones que oscilan entre el 15% y el 45% de cristalinidad relativa (Sun y col., 2022). Los gránulos de almidón pueden adoptar tres configuraciones estructurales características: los patrones A, B y C. En la cristalinidad de tipo A, las doble hélices están empaquetadas antiparalelamente en una celda unitaria ortorrómbica, logrando un arreglo compacto con una disposición casi hexagonal. La cristalinidad de tipo B también presenta hélices dobles empaquetadas de forma antiparalela, pero en una celda unitaria hexagonal, con dos hélices por celda y un canal central con moléculas de agua. El polimorfo de tipo C es una mezcla de los patrones A y B, y se encuentra generalmente en almidones con bajo contenido de amilosa (Montesanti y col., 2023).

Entre los almidones, el proveniente de la planta de mandioca difiere de otros almidones debido a su reducido contenido de material residual y amilosa (Ancy y col., 2024). Además, tiene buena estabilidad frente a bajas y altas temperaturas lo que lo hace adecuado para la industria alimentaria

como espesante y texturizante en alimentos (Arias y col., 2024), en especial porque es una buena opción para las dietas celiacas ya que es de fácil digestión y de bajo costo frente a otras fuentes botánicas.

Además, la Argentina produce anualmente grandes volúmenes de mandioca, alcanzando en 2024 un procesamiento de 100 millones de kilos (Ministerio del Agro y Producción, 2024). La transformación de la fécula de mandioca en envases para alimentos representa una oportunidad estratégica para agregar valor, promoviendo su uso en aplicaciones innovadoras y sostenibles.

1.4. Películas a base de almidón de mandioca obtenidas por extrusión

El desarrollo de películas biodegradables destinadas a sustituir envases y recubrimientos primarios que tardan décadas en degradarse, ha cobrado relevancia debido a la disponibilidad de una amplia gama de materias primas biodegradables procesables mediante diversas técnicas. La formulación básica de estas películas se basa en la incorporación de un agente formador de matriz o red tridimensional autosustentable, generalmente biopolímeros, caracterizados por su rápida biodegradabilidad (Deng y col., 2024).

El almidón se presenta como una materia prima muy prometedora para la producción de películas biodegradables debido a su alta disponibilidad y bajo costo de producción (Valadares y col., 2020; Thakur y col. 2019). Las películas de almidón son reconocidas como "Generally Recognized As Safe" (GRAS) por la FDA (FDA 21CFR178.3297, 2011), debido a sus características sostenibles, biodegradables, compostables y versátiles.

Son muchos los trabajos que estudiaron películas a base de almidón de diferentes fuentes. En particular, el almidón de mandioca ha sido ampliamente utilizado en la producción de películas para envases por su potencial para sustituir el uso de plásticos convencionales (Silviana y col., 2023). Estudios previos se han centrado en el uso del almidón de mandioca para la producción de películas termoplásticas destinadas a envases sostenibles, enfocándose en optimizar su flexibilidad, transparencia y propiedades barrera al oxígeno mediante el uso de plastificantes en concentraciones del 20% - 45% en relación al almidón (Otálora-González y col., 2023; Khanonkon y col., 2024; Dang y col., 2021).

1.4.1. Proceso de extrusión

El proceso para formar películas termoplásticas a base de almidón implica la gelatinización del polisacárido en presencia de agua y otros plastificantes, seguida de la aplicación de calor y presión para obtener una matriz homogénea que, al enfriarse, forma películas flexibles (Gonçalves y col., 2025; Thakur y col., 2019).

Para garantizar la sostenibilidad del producto final, estos plastificantes deben ser también biodegradables. Esta estrategia promueve el desarrollo de materiales ecológicos que pueden contribuir significativamente a reducir el impacto ambiental del envasado convencional (Liu y col., 2024).

En términos generales, el método de evaporación de solvente (casting), se destaca por su simplicidad y ausencia de equipamiento costoso, ya que consiste en calentar una dispersión de gránulos de almidón en agua hasta alcanzar la temperatura de gelatinización, y luego secar en estufa hasta formar una película. Sin embargo, su producción requiere de tiempos prolongados de producción, es difícil de escalar y consume un volumen significativo de solvente (Siqueira y col., 2021; Xie y col., 2017).

La extrusión, en cambio, utiliza una combinación de esfuerzos de corte, presión y temperatura para transformar los gránulos de almidón. Este método ofrece muchas ventajas, entre ellas un menor requerimiento de agua (entre 10% y 20% p/p) y la posibilidad de operar de forma continua, siendo una técnica altamente escalable y adecuada para aplicaciones a nivel industrial por su rapidez y eficiencia operativa (Siqueira y col., 2021; Xie y col., 2017). Esta técnica se emplea combinada con calandrado, termoformado o soplado, en general, para lograr láminas delgadas (Deng y col., 2024; Cui y col., 2021).

La Fuente y col. (2022) evaluaron el impacto de las técnicas de extrusión y casting en la formación de películas a base de almidón, y observaron que la extrusión resultaba en una morfología más homogénea y materiales con mejor hidrofobicidad, menor contenido de humedad, y mayor estabilidad térmica y barrera al vapor de agua en comparación con los materiales obtenidos por casting. Sin embargo, estas películas presentaron mayor opacidad. Por otro lado, Ochoa-Yepes y col. (2019) reportó que las técnicas de extrusión y casting tienen efectos diferentes sobre las propiedades de las películas de almidón biodegradables. Por un lado, la extrusión mejora significativamente la resistencia mecánica (90%), reduce el contenido de humedad, la solubilidad

en agua y la permeabilidad al vapor de agua. Mientras que la técnica de casting produjo películas con propiedades menos optimizadas.

A pesar de las ventajas del proceso de extrusión, persiste el desafío de mejorar la hidrofiliidad y la resistencia mecánica limitada de los materiales a base de almidón, lo que reduce su competitividad frente a los plásticos convencionales. En este contexto, se ha investigado la incorporación de nanopartículas, con el fin de mejorar sus propiedades, como la hidrofiliidad y la resistencia mecánica (Othman y col., 2024; Chavan y col., 2024; Medina-Jaramillo y col., 2023).

1.5.Nanocompuestos de almidón de mandioca

A medida que crecen las preocupaciones sobre la sostenibilidad ambiental, el desarrollo de películas nanocompuestas ofrece una solución prometedora para crear materiales de envasado ecológicos con propiedades superadoras.

Un material compuesto está formado por la combinación de dos o más materiales distintos, donde una fase dispersa (el refuerzo) se distribuye dentro de una fase continua (la matriz), y ambas están separadas por una interfase que debe considerarse como una tercera fase (Fu y col., 2019; Kumar y col., 2010). El desempeño del material depende de cómo se logra dispersar el refuerzo en la matriz y de la interacción entre ambos, lo que permite alcanzar propiedades optimizadas. Estos materiales se clasifican según el tipo de matriz (metálica, polimérica o cerámica) y el tipo de refuerzo utilizado (particulado, fibroso o estructural) (Kumar y col., 2010). La matriz cumple varias funciones, como definir las propiedades fisicoquímicas, proteger al refuerzo, garantizar la cohesión entre los componentes, transferir las cargas aplicadas y proporcionar la forma estructural. El refuerzo, por su parte, soporta las cargas, aporta rigidez y estabilidad térmica, mejora la resistencia y, en algunos casos, contribuye con conductividad o aislación térmica. Por otro lado, la interfaz entre la matriz y el refuerzo juega un papel importante en las propiedades mecánicas del compuesto, como la tenacidad, el módulo de almacenamiento y la resistencia a la rotura (Fu y col., 2019).

En el caso de los refuerzos nanométricos, la relación entre el área de la interfase y el volumen del refuerzo es considerablemente mayor que en los refuerzos convencionales. La mayor área interfacial, cuando se logra una dispersión adecuada, mejora las propiedades térmicas y mecánicas del compuesto. Sin embargo, un exceso de nanocargas puede provocar aglomeración, lo que

afectaría negativamente su desempeño. Cuando las nanopartículas están homogéneamente distribuidas, pueden mejorar significativamente las propiedades como la resistencia a la tracción, estabilidad térmica y protección contra radiación UV, incluso con cantidades de carga menores al 5% p/p (González-Seligra, 2019). Yu y col. (2024), lograron mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de películas de almidón mediante la incorporación de nanopartículas debido a las interacciones entre las nanopartículas y la matriz de almidón. Por otro lado, Adema y col., (2024) desarrollaron películas de almidón de mandioca con nanopartículas de aceite esencial de *Litsea cubeba* cargadas con caseinato de sodio como refuerzo, logrando mejorar la deformación a rotura y sus características hidrofóbicas.

En la literatura no solo se han usado nanopartículas orgánicas en estudios de películas biodegradables, también se han incorporado nanopartículas de plata (de Souza y col., 2024), dióxido de titanio (Medina-Jaramillo y col., 2023; Iacovone y col., 2023), oro (Pesqueira y col., 2025) y óxido de zinc (Werapun y col., 2024; Guz y col., 2017) logrando mejorar las propiedades mecánicas y estabilidad térmica, y conferirle actividad antibacterial en todos los casos.

Iacovone y col. (2023) demostraron que el uso de 1% de nanopartículas de óxido de titanio homogéneamente distribuidas en una matriz de almidón de mandioca elaborada por extrusión, conducía a importantes mejoras en la resistencia mecánica y al agua del nanocompuesto a base de almidón. Además, los autores observaron que la degradación de los materiales se mostraba invariante. Resultados similares fueron obtenidos por Nascimento y col. (2024), quienes incorporaron NP en películas de almidón de mandioca. Ambos estudios demostraron que la incorporación de nanopartículas inorgánicas no ponía en riesgo la biodegradabilidad de los materiales.

1.5.1. Nanocompuestos antimicrobianos a base de almidón con NP

Las películas de almidón también se conciben como vehículos que aportan propiedades funcionales que añaden valor al producto envasado. Pueden incorporar agentes activos, como antioxidantes y/o antimicrobianos, que prolongan la frescura y la seguridad de los alimentos (Chaurasia y col., 2025; Liu y col., 2024). Esto implica que es posible desarrollar películas de almidón que satisfacen las necesidades específicas de cada alimento. En particular, la literatura del último año muestra un interés creciente en las propiedades antibacterianas de los materiales para

envases de alimentos (De María y col., 2024), ya que los agentes antimicrobianos pueden evitar o retrasar de manera eficiente el crecimiento indeseable de microorganismos en la superficie de los alimentos (Momtaz y col., 2024). La liberación controlada de estos agentes puede extender la acción antimicrobiana de manera constante, permitiendo utilizar concentraciones menores a 5% p/p. Sin embargo, su presencia en la película de almidón podría afectar seriamente el patrón de desintegración del nanocompuesto, al interfieren con la acción de la población microbiana natural responsable del proceso de biodegradación (Rocha y col., 2013).

En este contexto, en los últimos años, numerosas investigaciones han centrado su atención en analizar los efectos de la incorporación de nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos con propiedades antimicrobianas en películas de matriz de almidón (Iacovone y col., 2023; Othman y col., 2024; Chavan y col., 2024; Medina-Jaramillo y col., 2023). Entre las más destacadas, se encuentran las provenientes de óxido de zinc, debido a su alta eficacia antimicrobiana, potencial para ser biocompatibles y capacidad para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de las películas, lo que las convierte en una opción prometedora para aplicaciones en envases activos.

El óxido de zinc (ZnO) emerge como un material versátil y prometedor en la industria de envases por su capacidad antimicrobiana, por lo que, la FDA ha establecido un límite máximo de migración específico de 25 mg Zn^{2+} /Kg de alimento (FDA, 2020). Dentro de las diversas formas nanoestructuradas de ZnO (esferas, cintas, flores o barras), las nanoesferas se destacan por su excepcional desempeño mecánico, lo que las convierte, además, en refuerzos ideales para materiales de envases activos (Baraketi y col., 2024; Borysiewicz y col., 2019). En su forma esférica proporciona una mayor área superficial, potenciando su actividad antimicrobiana al aumentar la interacción con los microorganismos. Esto las convierte en candidatas ideales para aplicaciones en envases destinados a alimentos frescos, donde la prevención de la contaminación microbiana es fundamental para la calidad y seguridad del producto (Nafchi y col., 2013).

Las películas de almidón con nanopartículas de óxido de zinc han surgido como materiales innovadores en el ámbito del envasado y conservación de los alimentos, ya que combinan las propiedades biodegradables y renovables del almidón con las capacidades antimicrobiana y bloqueadoras de UV de las nanopartículas (Irede y col., 2024; Dejene y col., 2024). Entre los estudios más recientes, Wang y col. (2024) desarrollaron por casting películas a base de almidón reforzadas con 5% p/p de NP que lograron mejoras significativas en propiedades de barrera al agua y al oxígeno, destacando especialmente su capacidad para bloquear eficazmente la radiación UV.

Además, observaron una capacidad microbiana pronunciada para *E. Coli*. En lo que se refieren a nanocompuestos a base de almidón de mandioca con NP, Guz y col., (2017) demostraron que el tamaño de las nanobarras de óxido de zinc afecta las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas de los compuestos de almidón termoplásticos a una concentración fija de 1% p/p de nanobarras, resaltando la relevancia del tamaño de las nanopartículas en las aplicaciones de los compuestos de almidón. Por su parte, Zhang y col. (2023) reportaron que las películas de almidón con NP son eficaces para conservar los alimentos frescos, indicando que la migración de zinc ocurre principalmente en forma iónica y se encuentra dentro de niveles considerados seguros. Bruni y col., (2023) prepararon un material para el envasado de alimentos, a base de almidón con 2% p/p NP y observaron que las nanopartículas generaban una barrera contra los rayos UV y promovían la actividad antimicrobiana contra *E. Coli*, *Salmonella Typhimurium* y *S. aureus*.

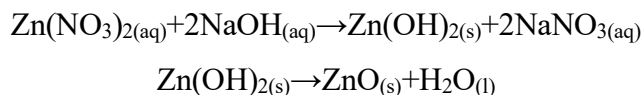
Sin embargo, a pesar del creciente interés en las nanopartículas de óxido de zinc, su efectiva integración en matrices de almidón presenta grandes desafíos debido a la incompatibilidad inherente entre estos dos componentes. Esta incompatibilidad puede resultar en la aglomeración de las nanopartículas y/o en su pobre adhesión a la matriz, conduciendo a fisuras tempranas y problemas de funcionalidad (Prasad y col., 2021).

Para abordar esta problemática, se exploró la estrategia del uso de una síntesis verde empleando el mismo polímero que conforma la matriz como recubrimiento de las nanopartículas de óxido de zinc (Yadav y col., 2006). Esta metodología no solo mejora la dispersión de las nanopartículas en la matriz, sino que también promueve la interacción entre los componentes, facilitando así la formación de compuestos con propiedades mejoradas (Nagpal y col., 2025).

1.5.1.1. Síntesis verde de nanopartículas de óxido de zinc

La síntesis para obtener nanopartículas de ZnO consiste en emplear reacciones químicas en solución utilizando nitrato de zinc como precursor y un porcentaje reducido de almidón soluble de mandioca como agente estabilizador, permitiendo controlar las características de las nanopartículas formadas, optimizando sus propiedades fisicoquímicas para aplicaciones avanzadas. Este proceso se realiza bajo condiciones controladas de calentamiento y agitación constante. Inicialmente, durante la hidrólisis del nitrato de zinc en solución, se forman iones de zinc y nitrato, mientras que la adición gradual de hidróxido de sodio desencadena la formación de

Zn(OH)_2 , que posteriormente se deshidrata a bajas temperaturas, dando lugar a nanopartículas de ZnO . Las interacciones químicas se optimizan mediante un diseño que incluye parámetros específicos de temperatura, pH y velocidad de adición de los reactivos (Yadav y col., 2006; Hasnidawani y col., 2016). La presencia simultánea de almidón soluble en el medio de reacción busca proteger las nanopartículas recién formadas mediante un impedimento estérico que previene su aglomeración. Adicionalmente, un tratamiento térmico asegura la conversión completa del hidróxido de zinc en óxido de zinc, lo que incrementa la estabilidad y pureza de las nanopartículas producidas. Este tratamiento se complementa con un proceso de lavado para eliminar subproductos y exceso de almidón adherido, seguido de un secado controlado. La posible reacción química se indica a continuación:



Los métodos de síntesis en solución ofrecen ventajas significativas en comparación con los procesos gaseosos, como menor costo, simplicidad operativa y mayor eficiencia energética. Las condiciones adecuadas de reacción permiten obtener nanopartículas con alta homogeneidad y crecimiento cristalino controlado. Asimismo, la síntesis sin agentes estabilizadores tiende a formar estructuras alargadas como nanobarras, mientras que el almidón soluble, produce nanoesferas.

El uso de una base fuerte, como el hidróxido de sodio, desempeña un papel importante al regular la disponibilidad de grupos hidroxilos en la solución, lo que actúa como factor limitante en la formación y tamaño de las nanopartículas (Arellano-Cortaza y col., 2021). Este control químico permite optimizar las características de los nanomateriales obtenidos, asegurando un rendimiento eficiente y reproducible (Ali y col., 2012).

De acuerdo con la literatura, son muy pocos los desarrollos relacionados con el recubrimiento de nanopartículas de óxido de zinc con almidón. Hasta donde se conoce, Yadav y col. (2006) fueron los primeros en llevar a cabo dicha síntesis mediante un método de química húmeda que involucró nitrato de zinc e hidróxido de sodio como precursores, y almidón soluble como agente estabilizante. Estas nanopartículas, con un diámetro de 40 nm, se prepararon para su posterior uso en telas. Los resultados mostraron que las telas de algodón tratadas con un 2% de estas nanopartículas lograron bloquear en promedio el 75% de la radiación UV.

Hasta la fecha, no se han encontrado en la literatura estudios sobre nanopartículas esféricas de óxido de zinc sintetizadas con un recubrimiento de almidón e incorporadas en películas de la

misma fuente polimérica producidas mediante extrusión.

1.6. Mallados de PVA obtenidos por electroestirado

Entre los materiales poliméricos sintéticos biocompatibles, con gran interés en la ciencia y tecnología, se encuentra el alcohol polivinílico, ya que presenta características muy relevantes para lograr materiales nanoestructurados muy prometedores para diferentes tipos de aplicaciones (Tavassoli y col., 2024). El PVA es un polímero de bajo costo que se destaca por sus múltiples propiedades, como la degradación bajo cierto consorcio bacteriano (Liu y col., 2019; Wu y col., 2019; Stoica-Guzun y col., 2011), solubilidad en agua, alta resistencia mecánica y estabilidad térmica. Su aplicación en contacto con alimentos está permitida por la Administración de Medicamentos y Alimentos de Estados Unidos (DeMerlis y col., 2003; US FDA, 2017), lo que lo hace ideal para aplicaciones en envases y recubrimientos. La estructura química del PVA (Fig. 1.4) cuenta con grupos hidroxilo (-OH), éster (-COOH) y carbonilo (C=O) (Tavassoli y col., 2024).

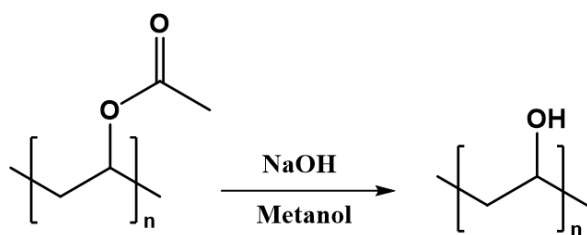


Figura 1.4. Esquema de obtención del PVA.

Una de las técnicas más destacadas y escalables para procesar el PVA, es el electroestirado (Apéndice A.2). Esta técnica permite la producción de nanofibras a partir de soluciones poliméricas mediante la aplicación de un campo eléctrico. Al aplicar un voltaje alto a la solución, se genera un fluido que se estira y solidifica a medida que el solvente se evapora, formando fibras con diámetros que pueden variar desde unos pocos nanómetros hasta varios micrómetros (Ribba y col., 2017). Una de las principales ventajas de esta técnica es su capacidad para ajustar y controlar propiedades clave de las fibras, como su diámetro, morfología y estructura, mediante la modificación de parámetros del proceso, como la concentración de la solución, el voltaje aplicado y la distancia entre la aguja y el recolector (Cimadoro y col., 2020). Esta versatilidad permite

diseñar mallados de nanofibras adaptados a diversas aplicaciones. En los últimos 20 años, las nanofibras obtenidas por electroestirado han sido ampliamente empleadas a nivel industrial, principalmente utilizando polímeros sintéticos (Tavassoli y col., 2024; Bhardwaj y col., 2010).

En este contexto, el PVA se posiciona como un polímero ideal por su baja citotoxicidad, solubilidad en agua y facilidad para el electroestirado (Türkoglu y col., 2024; Vergara y col., 2022; Torasso y col., 2022). Las mallas obtenidas a partir de soluciones precursoras de PVA también resultan solubles en agua y, en general, se disuelven completamente en cuestión de segundos (Tavassoli y col., 2024; Ribba y col., 2017). Esta característica limita su aplicación como recubrimientos para alimentos hidrofílicos. Sin embargo, la incorporación de ácido cítrico en concentraciones entre 1% y 5% p/p, y el uso de un tratamiento térmico adecuado, han logrado disminuir su afinidad con el agua (Castro y col., 2024; López-Córdoba y col., 2016). Este fenómeno se explica por la formación de enlaces éster entre los grupos hidroxilos del polímero y el ácido cítrico, lo que puede resultar en el entrecruzamiento de las cadenas de PVA o, simplemente, en la esterificación de los grupos. Además, en casos donde no se incorpora ácido cítrico, la cristalinidad del PVA puede incrementarse mediante tratamientos térmicos, lo que también puede contribuir a la insolubilidad de las mallas (Ribba, 2017).

Las superficies de nanofibras de PVA ofrecen ventajas significativas frente a otros materiales obtenidos mediante electroestirado. Entre ellas, se destacan su alta relación superficie/volumen, tamaños de poro reducidos y una estructura que imita la matriz extracelular, características que crean un entorno óptimo para la adhesión, proliferación y diferenciación celular (Torasso y col., 2022). Además, estas fibras pueden actuar como soportes para la liberación controlada de sustancias activas, como agentes antimicrobianos y/o antioxidantes, fármacos y otros compuestos funcionales, ampliando su potencial en aplicaciones biomédicas y tecnológicas (Soares y col., 2018; Rieger y col., 2013; Abrigo y col., 2014).

1.6.1. Mallados antioxidantes de PVA con polifenoles de té negro

Los compuestos antioxidantes son sustancias que previenen o inhiben la oxidación de diversos compuestos, evitando la formación de radicales libres responsables del deterioro de los alimentos (Efenberger-Szmechtyk y col., 2020). Estos componentes pueden difundirse hacia la superficie del alimento o liberarse en el entorno del envase, donde actúan capturando oxígeno y retrasando

procesos oxidativos (Sarfraz y col., 2024). La creciente preocupación por los riesgos asociados al uso de compuestos sintéticos ha impulsado la búsqueda de antioxidantes naturales, que incluyen los derivados de fuentes naturales, como extractos de plantas y especias. Los principales componentes con propiedades antioxidantes de este tipo de fuentes naturales son en general, las plantas presentan una variedad de polifenoles, incluidos flavonoides, ácido cafeico, ácido ferúlico y clorogénico, los cuales proporcionan la protección antioxidante (Rajapaksha y col., 2021; Zhang y col., 2020; Liu y col., 2019). Su incorporación en materiales como envases no solo podría mejorar su funcionalidad al proteger los alimentos contra la oxidación, sino que también promueve la sostenibilidad en la industria alimentaria.

La nanotecnología ha emergido como una herramienta innovadora para la encapsulación de compuestos bioactivos con el fin de lograr un mayor control de la liberación del activo desde el envase al alimento (Sanjai y col., 2024). En este contexto, el electroestirado es una técnica prometedora para la producción de nanofibras que puedan encapsular componentes antioxidantes durante el mismo proceso de fabricación del film (Tamzid y col., 2024). La incorporación de estos compuestos a escala nanométrica en mallados de PVA ha mostrado que pueden mejorar su estabilidad térmica y efectividad para lograr una liberación controlada de los antioxidantes en los sistemas alimentarios (Jiang y col., 2024; Uddin y col., 2021).

En los últimos años se han estudiado diversos mallados de PVA con actividad antioxidante obtenidos mediante la técnica de electroestirado. En particular, Moradinezhad y col. (2023) incluyeron aceite esencial de *Zataria multiflora* (ZMEO) en un sistema acuoso de PVA y obtuvieron mallas con el ZMEO encapsulado en las nanofibras de PVA. Este material fue aplicado como recubrimiento en frutillas, logrando preservar de manera significativa sus parámetros de calidad (antocianinas, fenoles totales, firmeza y color) durante 15 días de almacenamiento en frío. Asimismo, Lan y col. (2021) desarrollaron membranas de nanofibras encapsulando polifenoles del té verde en el núcleo, lo que permitió una liberación de agentes oxidantes de manera sostenida, brindando mayor actividad antioxidante con el aumento de la concentración de los polifenoles. Por otro lado, Estévez-Areco y col. (2018) desarrollaron mallas de PVA electroestiradas con actividad antioxidante mediante la incorporación de nanopartículas ricas en polifenoles provenientes de extracto de romero. El método empleado permitió que los compuestos presentes en el extracto interactuaran con el PVA, favoreciendo la retención de polifenoles y, en consecuencia, mejorando su actividad antioxidante. En estudios de liberación, los polifenoles mostraron un mecanismo de

difusión rápido en el simulante lipofílico alimentario, mientras que en el simulante hidrofílico se observó una liberación controlada debido a la relajación de las cadenas poliméricas.

Los estudios mencionados evidencian la versatilidad de las mallas electroestiradas de PVA para incorporar diversos compuestos bioactivos, lo que permite el desarrollo de materiales para envases de alimentos activos.

La exploración y desarrollo de mallados de PVA insolubles que exhiban propiedades antioxidantes es de gran relevancia para la obtención de envases activos para alimentos. Específicamente, las nanofibras no solubles en agua podrían interactuar con productos alimenticios hidrofílicos, permitiendo la liberación de compuestos activos que contribuyan a la prolongación de su vida útil.

1.6.1.1. Polifenoles de té negro

Los extractos provenientes de hierbas y especias representan una fuente invaluable de antioxidantes, con usos cada vez más destacado en la industria alimentaria, particularmente en la fabricación de envases activos (Zhang y col., 2024; Shil y col., 2024; Liu y col., 2020). El poder antioxidante de los polifenoles del té negro, provenientes de la planta *Camellia sinensis*, ha despertado interés debido a su capacidad para inhibir la oxidación de los alimentos al retrasar la proliferación microbiana (Efenberger-Szmechtyk y col., 2020). Diferentes investigadores han informado que la actividad antioxidante del té verde es mayor que la del té negro; posiblemente por esta razón, la literatura se centra principalmente en el uso de extractos de té verde en diferentes polímeros (Farhan y col., 2022; Kumar y col. 2019). Entre los trabajos de este tipo de té en nanoestructuras electroestiradas, se encuentra el Lan y col. (2022), quienes utilizaron diferentes concentraciones de extracto en una malla de gelatina, y el de Luo y col. (2020), que lo emplearon en mallas de PVA. El té negro se diferencia del té verde en la clase de polifenoles que se pueden obtener. En el té verde, el compuesto dominante es la catequina ((-)-epigallocatequina-3-galato), mientras que los flavonoides son el principal polifenol en el té negro (Zhang y col., 2019). Además, es el más consumido en todo el mundo (78%) y generalmente se prepara fermentando las hojas marchitas trituradas. En este proceso, se producen oligómeros conocidos, como teaflavinas, y compuestos poliméricos como tearrubiginas (Zhang y col., 2019; Ju y col., 2017). El té negro tiene menores cantidades de polifenoles monoméricos y mayores concentraciones de oligómeros y compuestos poliméricos con menor volatilidad que el té verde. Por lo tanto, es probable que

soporte mejor cualquier proceso para incorporarlo en una matriz polimérica, particularmente el electroestirado. A pesar de esto, pocos estudios proponen el uso de extractos de té negro. Rajapaksha y col. (2021) incorporaron extracto de té negro en una matriz de almidón, demostrando que la microencapsulación de los polifenoles protege los compuestos antioxidantes durante el procesamiento de la película (Ashrafi y col., 2018). Por otro lado, Ashrafi y col. (2018) obtuvieron películas activas de quitosano con un 1-3% p/p de extracto acuoso de té negro (té kombucha) y observaron un aumento significativo en la actividad antioxidante (59%) para la mayor concentración de extracto y un retraso en el crecimiento microbiano, lo que prolongó la vida útil de los alimentos (Ashrafi y col., 2018). Sin embargo, los sistemas poliméricos con polifenoles de té negro nunca se han procesado mediante electroestirado.

1.6.1.1.a. Nanopartículas ricas en polifenoles de té negro

La síntesis de nanopartículas a partir de extractos vegetales ha ganado gran interés para la conformación de envases activos nanoestructurados, ya que no solo refuerzan el material, sino que también le confieren funcionalidad (López-Cordoba y col., 2017). En este contexto, surge la técnica de desplazamiento de solvente para generar nanopartículas. Al incorporar la solución que contiene los solutos (solvente) en un cosolvente, se induce una sobresaturación que facilita la nucleación y el crecimiento de las partículas. La optimización de parámetros como la concentración de solutos, la proporción entre solvente y el cosolvente, y la velocidad de mezcla, es esencial para controlar las características de las nanopartículas resultantes, incluyendo su tamaño, cristalinidad y morfología (Pisoschi y col., 2018). Esta metodología ofrece nuevas posibilidades en el diseño de envases activos con propiedades específicas (Joye & McClements, 2013).

Son muy pocos los trabajos que han incorporado polifenoles en forma de nanopartículas mediante una síntesis “*in situ*” en el medio acuoso polimérico de electroestirado (Estévez-Areco y col., 2018; López-Córdoba y col., 2017). Hasta la fecha, no hay reportes sobre la formación de nanopartículas polifenólicas proveniente de extracto hidroalcohólico de té negro mediante el método de desplazamiento de solvente en una solución de PVA, donde el cosolvente es un extracto acuoso de la misma fuente de polifenoles, como estrategia para maximizar la cantidad de polifenoles.

Las nanopartículas ricas en polifenoles formadas “*in situ*” en una solución precursora formada por

la misma fuente de polifenoles, es esperable que maximice la actividad antioxidante de la malla electroestirada.

1.7. Materiales bicapa

Con el objetivo de mejorar la protección y funcionalidad de los envases, surgen los materiales multicapa, ya que los envases de una capa pueden ser adecuados para ciertas aplicaciones básicas, pero su capacidad es limitada (Anikiruthika y col., 2020). Los envases comerciales suelen tener entre 2 y 4 capas (Fig. 1.5) (Anikiruthika y col., 2020). Los polímeros sintéticos son ampliamente utilizados en la industria alimentaria debido a su asequibilidad, versatilidad y facilidad de producción (Nambiar y col., 2024) y porque forman envases más livianos y delgados (Zhang y col., 2025).

Según la GVM (Asociación de Investigación de Mercados de Empaque), los envases multicapa con más del 50% de polímero y sin papel se dividen en cinco categorías: (a) compuestos poliméricos flexibles sin capa de barrera, (b) con capa de barrera, (c) con recubrimientos de óxido metálico (AlOx o SiOx), (d) plásticos termoformados, y (e) plásticos con lámina de Al. Para mejorar la adherencia entre capas, se suelen incluir otras capas adhesivas entre ellas (Maes y col., 2018).

La compatibilidad de los polímeros con su entorno depende de su interacción con factores intrínsecos, como su estructura química, y extrínsecos, como la temperatura y la humedad. Comprender estas interacciones es esencial para el desarrollo de envases multicapa, ya que permite optimizar su funcionalidad y garantizar su desempeño en la protección de alimentos (Bharathi y col., 2018).

Las ventajas de los envases multicapa han incrementado el interés de los investigadores en los envases bicapa (2 capas), que consiste en una capa interna que se encuentra en contacto con el alimento, y una capa externa en contacto con el ambiente. La capa interna no debe reaccionar con los componentes alimenticios, además debe ofrecer buena sellabilidad a bajas temperaturas. La capa externa tiene que proporcionar resistencia mecánica y de barrera, y ser imprimible (Morris, 2016).

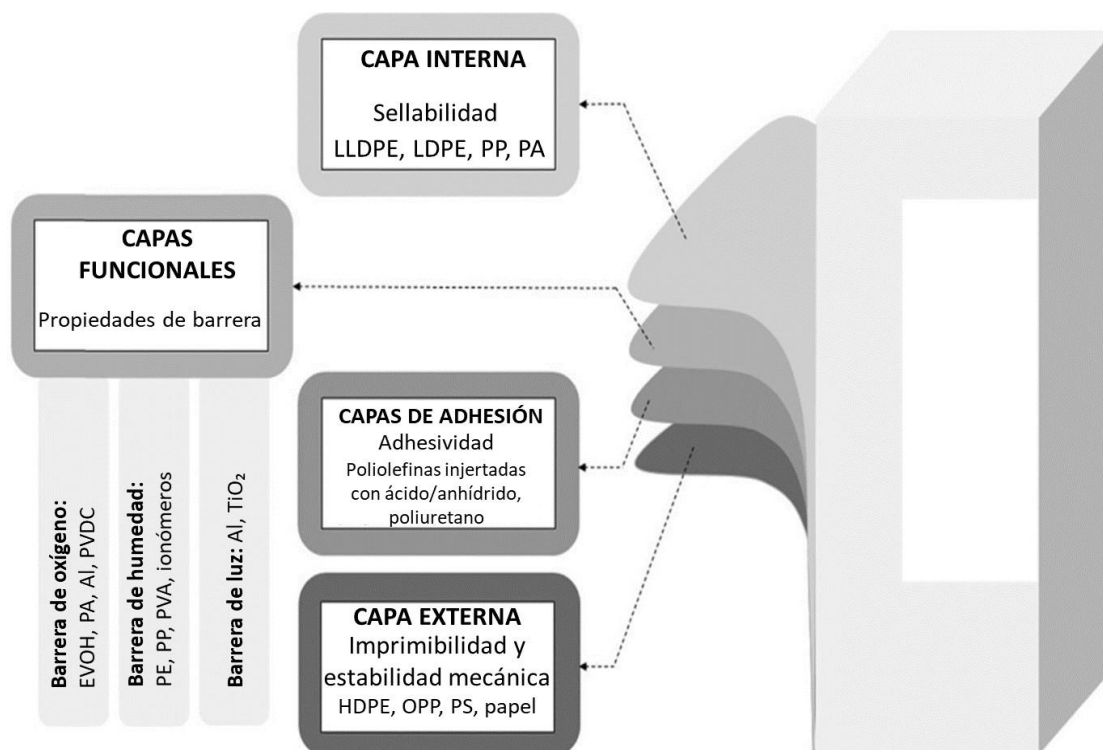


Figura 1.5. Esquema de un envase multicapa, tomado de Anikiruthika y col. (2020).

1.7.1. Técnicas de preparación de películas bicapa

Se han empleado diversas técnicas para integrar diversos tipos de materiales en estructuras de empaque multicapa. Las más comunes son la coextrusión, la coinyección con moldeo por estiramiento, la laminación y el recubrimiento (Zhang y col., 2025; Scaffaro y col., 2018). La selección de la técnica y el control de las variables del proceso, son cruciales para maximizar la funcionalidad de las capas y depende del tipo de material, y de las interacciones y compatibilidad entre capas, así como de la escala de producción.

En particular, la laminación es una técnica para producir películas multicapa, con mejoras en la estabilidad térmica y resistencia mecánica, y con propiedades funcionales (Anikiruthika y col., 2020). Se pueden combinar diversos materiales mediante métodos como laminación por extrusión, adhesiva, con cera y en caliente (Zhang y col., 2025).

Una de las técnicas más simples para fabricar películas bicapa consiste en presionar dos capas diferentes de materiales hasta que se adhieran entre sí. Este método no requiere el uso de adhesivos

ni procesos complejos, ya que se basa únicamente en la presión y, en algunos casos, en la aplicación de calor para mejorar la unión entre las capas.

Si bien esta técnica es efectiva para lograr la adhesión entre capas, nuestra metodología combina la extrusión con una malla activa electroestirada de PVA seguido de un proceso de termoprensado, lo que no solo permite integrar propiedades funcionales avanzadas, como actividad antimicrobiana y antioxidante, sino que también mejora la cohesión estructural del material final. Además, se ha demostrado que el electroestirado de una malla de PVA sobre una película polimérica genera una excelente adhesión de las fibras formadas sobre el material sólido (Estévez-Areco y col., 2020).

1.7.2. Películas bicapa funcionales

El estudio de películas bicapa funcionales y degradables en suelo, está surgiendo en el ámbito científico y tecnológico como un avance muy prometedor para su empleo en envases de alimentos. Estos materiales consisten en dos capas con propiedades complementarias (Nambiar y col., 2024). Muller y col. (2022) desarrollaron un material bicapa para envase de alimentos, compuesto por una capa de almidón con NP y otra de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El material exhibió alta adherencia entre capas y actividad antimicrobiana. Por otro lado, Medina-Jaramillo y col. (2023) desarrolló un nanocompuesto bicapa biodegradable y activo, compuesto por dos capas de almidón de mandioca con alta compatibilidad: una con extracto de yerba mate y otra con nanopartículas de TiO_2 . El material presentó mejoras significativas en la resistencia mecánica, la permeabilidad al vapor de agua y la actividad antioxidante y antibacteriana. Además, es posible incorporar diversos principios en diferentes materiales evitando interacciones mutuas o migración de activos desde una capa a la otra.

Recientemente, Iacovone y col. (2024) han investigado sistemas bicapa obtenidos por dos capas extrudidas de almidón de mandioca con extracto de albahaca, en formas acuosas o liofilizadas, dando lugar a capacidades de protección UV y mejoras notables en las propiedades mecánicas, con aumentos en el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la tenacidad. Además, mostraron cinéticas de liberación de polifenoles que siguen el mecanismo de difusión de Fick.

Gouvea y col., (2024) desarrollaron películas bicapa con actividad antioxidante mediante extrusión y electroestirado. La primera capa consistió en almidón de maíz termoplástico, mientras que la segunda estuvo compuesta por ácido gálico encapsulado en nanofibras de quitosano,

electroestiradas directamente sobre la capa de almidón. El material resultando exhibió una mayor hidrofobicidad y mejoras en la barrera al oxígeno, con un aumento significativo en la tensión de rotura del 120% y una actividad antioxidante de alrededor de 402 $\mu\text{mol/g}$ de malla, demostrando la efectividad de la estrategia de fabricación.

En la literatura hay muy pocos estudios sobre la existencia de un material bicapa de película activa extrudida de almidón y una capa activa de PVA electroestirada, con la excepción del trabajo de Estévez-Areco y col., (2020), quienes realizaron, en el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (LPMC) del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEyN), Universidad de Buenos Aires (UBA), una película bicapa con propiedades antioxidantes y antimicrobianas. La capa externa consistió en una película de almidón de mandioca termoplástico con nanobarras de ZnO, y la interna de una malla electroestirada de PVA con polifenoles de extracto de romero. El bicapa logró inhibir el crecimiento de *E. Coli* gracias a las nanobarras de ZnO de la capa de almidón, y presentó una importante actividad antioxidante debido a los polifenoles procedentes de la malla de PVA. Además, los autores demostraron la ausencia de migración de Zn^{2+} . La combinación de ambas capas mejoró notablemente la resistencia mecánica y las propiedades de barrera al vapor de agua.

1.8. Referencias

Abrigo, M., Kingshott, P., & McArthur, S. L. (2014). Electrospun nanofibers as biomedical coatings: A review. *Polymers*, 6(4), 1042–1067. <https://doi.org/10.3390/polym6041042>.

Adeyemi, A. I., Osibanjo, O., & Akinyele, I. O. (2023). Sustainable development of biopolymer packaging materials: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(7), 9256–9273. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22853-3>.

Ai, Y., & Jane, J.-L. (2024). Understanding starch structure and functionality. In *Starch in Food* (3rd ed., pp. 55–77). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96102-8.00018-8>.

Ali, A. G., Dejene, F. B., & Swart, H. C. (2012). Effect of Mn doping on the structural and optical properties of sol-gel derived ZnO nanoparticles. *Central European Journal of Physics*, 10, 478–484.

Ancy, A., Lazar, M., Chandran, A. S., & Ushamani, M. (2024). Development of ecofriendly and

sustainable bioplastics from cassava starch: Tailoring the properties using nanoparticles. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 37, 101377. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101377>.

Anikiruthika, T., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2020). Development of biodegradable packaging films from cassava starch and its physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 249, 116920. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116920>.

Arellano-Cortaza, S., Rodríguez-Rojas, A., & Velasco-Rodríguez, J. (2021). Advances in biodegradable films from starch-based materials. *International Journal of Food Science and Technology*, 56(4), 1872–1883. <https://doi.org/10.1111/ijfs.15065>.

Arias, L. V. A., Silva, V. d. S., Vieira, J. M. M., Fakhouri, F. M., & de Oliveira, R. A. (2024). Plant-based films for food packaging as a plastic waste management alternative: Potato and cassava starch case. *Polymers*, 16(2390). <https://doi.org/10.3390/polym16172390>.

Ashrafi, A., Jokar, M., & Mohammadi Nafchi, A. (2018). Preparation and characterization of biocomposite film based on chitosan and kombucha tea as active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 444–454. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.028>.

ASTM International. (2002). *ASTM D 882-02: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting*. Recuperado de http://petro-pack.com/wp-content/uploads/ASTM-D882_2010_513100089384.pdf (Accedido: Abril 2023).

Baraketi, S., & Khwaldia, K. (2024). Nanoparticles from agri-food by-products: Green technology synthesis and application in food packaging. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 49, 100953. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100953>.

Bharathi, S. K. V., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2018). Interaction phenomena between packaging and product. In *Bio-based materials for food packaging* (pp. 33–56). Springer.

Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>

European Bioplastics. (n.d.). *Market development update*. Retrieved February 2, 2025, from <https://www.european-bioplastics.org/market/>

- Borysiewicz, M. A. (2019). ZnO as a functional material: A review. *Crystals*, 9(505). <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
- Bourmaud, A., Åkesson, D., Beaugrand, J., Le Duigou, A., Skrifvars, M., & Baley, C. (2016). Recycling of L-Poly-(lactide)-Poly-(butylene-succinate)-flax biocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 128, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.018>.
- Bruni, A. R. S., Friedrichsen, J. S. A., Moraes de Jesus, G. A., Alves, E. S., Martins da Costa, J. C., Souza, P. R., Oliveira Santos Junior, O., & Bonafe, E. G. (2023). Characterization and application of active films based on commercial polysaccharides incorporating ZnONPs. *International Journal of Biological Macromolecules*, 224, 1322–1336. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.219>
- Castro, D. P. de, & Santana, R. M. C. (2024). Influence of chemical nature of citric and tartaric acids on reaction time of the crosslinking of polyvinyl alcohol hydrogels. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 96(1), e20230092. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202420230092>
- Ceballos, R. L., Ochoa-Yepes, O., Goyanes, S., & Famá, L. (2020). Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. *Carbohydrate Polymers*, 244, 116495. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116495>.
- Chaurasia, S., & Pandey, A. (2025). *Artocarpus lakoocha* seed starch and thymol-based films for extending fresh fruit shelf life: Antioxidant and physicochemical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 294, 139556. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139556>.
- Chavan, P., Singh, G. P., Aayush, K., Sharma, S., Chauhan, P. K., Thory, R., Shandilya, M., & Kumar, D. (2024). Development and characterization of pearl millet (AHB 1200) starch nanoparticle-based edible films: A paradigm shift in food packaging. *Journal of Food Process Engineering*, 47(3), e14575. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14575>
- Cimadoro, J., & Goyanes, S. (2020). Reversible swelling as a strategy in the development of smart membranes from electrospun polyvinyl alcohol nanofiber mats. *Journal of Polymer Science*, 58(5), 737–746. <https://doi.org/10.1002/pol.20190156>.
- Cleetus, C. M., Primo, F. A., Fregoso, G., Raveendran, N. L., Noveron, J. C., Spencer, C. T.,

Ramana, C. V., & Joddar, B. (2020). Alginate hydrogels with embedded ZnO nanoparticles for wound healing therapy. *International Journal of Nanomedicine*, 15, 5097–5111. <https://doi.org/10.2147/IJN.S255937>.

Cui, X., You, Y., Ding, Y., Sun, C., Liu, B., Wang, X., Guo, F., Liu, Q., Fan, X., & Li, X. (2024). Improving the function of electrospun film by natural substance for active packaging application of fruits and vegetables. *LWT*, 191, 115683. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115683>.

Dang, K. M., & Yoksan, R. (2021). Thermoplastic starch blown films with improved mechanical and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 188, 290–299. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.027>.

de Souza, C. C., Ramos, G. Q., Katak, R. M., Muniz, V. A., Roque, R. A., Ferreira, N. S., Matos, R. S., Xing, Y., & Filho, H. D. F. (2024). Eco-friendly synthesis of silver nanoparticles via cassava starch: Structural analysis and biocidal applications against *Aedes aegypti* and pathogenic bacteria. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06589-4>.

de Maria, V. P. K., de Paiva, F. F. G., Tamashiro, J. R., Silva, L. H. P., Pinho, G. S., Rubio-Marcos, F., & Kinoshita, A. (2024). Advances in ZnO nanoparticles in building material: Antimicrobial and photocatalytic applications – Systematic literature review. *Construction and Building Materials*, 417, 135337. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135337>.

Dejene, B. K., & Geletaw, T. M. (2024). A review of plant-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles for self-cleaning textiles. *Research Journal of Textile and Apparel*. <https://doi.org/10.1108/RJTA-04-2023-0045>.

Deng, H., Su, J., Zhang, W., Khan, A., Alizadeh Sani, M., Goksen, G., Kashyap, P., Ezati, P., & Rhim, J.-W. (2024). A review of starch/polyvinyl alcohol (PVA) blend film: A potential replacement for traditional plastic-based food packaging film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 273(Part 1), 132926. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132926>.

Efenberger-Szmechtyk, M., Nowak, A., & Czyzowska, A. (2020). Plant extracts rich in polyphenols: Antibacterial agents and natural preservatives for meat and meat products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1722060>.

Espinoza, N. M. (2024). *Gestión Integral de Residuos Sólidos Segregados en la Fuente de*

Generación y la Economía Circular Municipal Perú periodo – 2022 [Tesis de licenciatura, Universidad Ricardo Palma]. Lima, Perú.

Estévez-Areco, S., Guz, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2018). Release kinetics of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) polyphenols from polyvinyl alcohol (PVA) electrospun nanofibers in several food simulants. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.08.006>.

Estévez-Areco, S., Guz, L., Candal, R. & Goyanes, S. (2020). Active bilayer films based on cassava starch incorporating ZnO nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract. *Food Hydrocolloids*. 108. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106054>.

Farhan, M. (2022). Green tea catechins: Nature's way of preventing and treating cancer. *International Journal of Molecular Sciences*, 23, 10713. <https://doi.org/10.3390/ijms231810713>.

Fredi, G., & Dorigato, A. (2021). Recycling of bioplastic waste: A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 4(3), 159–177. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.006>.

Fu, S., Sun, Z., Huang, P., Li, Y., & Hu, N. (2019). Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, 1(1), 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>.

Gola, D., Tyagi, P. K., Arya, A., Chauhan, N., Agarwal, M., Singh, S. K., & Gola, S. (2021). The impact of microplastics on marine environment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100552. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100552>.

Gonçalves, E. M., Silva, M., Andrade, L., & Pinheiro, J. (2024). From fields to films: Exploring starch from agriculture raw materials for biopolymers in sustainable food packaging. *Agriculture*, 14, 453. <https://doi.org/10.3390/agriculture14030453>.

Gouvêa, R. F., & Andrade, C. T. (2024). Development of bilayer polysaccharide-based films combining extrusion and electrospinning for active food packaging. *Polysaccharides*, 5, 129–141. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides5020010>.

Guz, L., Famá, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2017). Size effect of ZnO nanorods on physicochemical properties of plasticized starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1611–

1619. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.041>.

Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 19, 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095>.

Heydari-Majd, M., Ghanbarzadeh, B., Shahidi-Noghabi, M., Najafi, M. A., Adun, P., & Ostadrahimid, A. (2019). Kinetic release study of zinc from polylactic acid-based nanocomposite into food simulants. *Polymer Testing*, 76, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.03.040>.

Iacovone, C., Yulita, F., Cerini, D., Peña, D., Candal, R., Goyanes, S., Pietrasanta, L. I., Guz, L., & Famá, L. (2023). Effect of TiO₂ nanoparticles and extrusion process on the physicochemical properties of biodegradable and active cassava starch nanocomposites. *Polymers*, 15, 535. <https://doi.org/10.3390/polym15030535>.

Iacovone, C., Guz, L., & Famá, L. (2024). Sustainable innovations in food packaging: Antioxidant basil-enriched cassava starch films with UV protection and enhanced water and mechanical resistance. *Food Packaging and Shelf Life*, 45, 101324. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101324>.

Irede, E. L., Awoyemi, R. F., Owolabi, B., Aworinde, O. R., Kajola, R. O., Raji, A. A., Ganiyu, L. O., Onukwuli, C. O., Onivefu, A. P., & Ifijen, I. H. (2024). Cutting-edge developments in zinc oxide nanoparticles: Synthesis and applications for enhanced antimicrobial and UV protection in healthcare solutions. *RSC Advances*, 14(20992–21034). <https://doi.org/10.1039/d4ra02452d>.

Jadhav, E. B., Sankhla, M. S., Bhat, R. A., & Bhagat, D. S. (2021). Microplastics from food packaging: An overview of human consumption, health threats, and alternative solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100608. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100608>.

Jiang, J., Zhang, W., Yi, X., Lei, Q., Liao, Y., Tan, Y., & Yu, W. (2024). Recent progress in properties and application of antibacterial food packaging materials based on polyvinyl alcohol. *e-Polymers*, 24(20230097). <https://doi.org/10.1515/epoly-2023-0097>.

Joye, I. J., & McClements, D. J. (2013). Production of nanoparticles by anti-solvent precipitation for use in food systems. *Trends in Food Science & Technology*, 34, 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.10.002>.

Kane, S., Van Roijen, E., Ryan, C., & Miller, S. (2022). Reducing the environmental impacts of plastics while increasing strength: Biochar fillers in biodegradable, recycled, and fossil-fuel derived plastics. *Composites Part C: Open Access*, 8, 100253. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100253>.

Khanoonkon, N., Dang, K. M., & Yoksan, R. (2024). Injection-molded thermoplastic cassava starch modified with single and mixed polyol plasticizers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 280(Part 2), 136335. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136335>.

Kumar, S. K., & Krishnamoorti, R. (2010). Nanocomposites: Structure, phase behavior, and properties. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1, 37–58. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100856>.

Kumar, S., Boro, J. C., Ray, D., Mukherjee, A., & Dutta, J. (2019). Bionanocomposite films of agar incorporated with ZnO nanoparticles as an active packaging material for shelf life extension of green grape. *Heliyon*, 5(6), e01867. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01867>.

La Fuente, C. I. A., Siqueira, L. D. V., Augusto, P. E. D., & Tadini, C. C. (2022). Casting and extrusion processes to produce bio-based plastics using cassava starch modified by the dry heat treatment (DHT). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 75, 102906. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102906>.

Lan, X., Liu, Y., Wang, Y., Tian, F., Miao, X., Wang, H., & Tang, Y. (2021). Coaxial electrospun PVA/PCL nanofibers with dual release of tea polyphenols and ϵ -poly (L-lysine) as antioxidant and antibacterial wound dressing materials. *International Journal of Pharmaceutics*, 601, 120525. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120525>.

Liu, Q. (2005). Understanding starches and their role in food. In S. W. Cui (Ed.), *Food carbohydrates: Chemistry, physical properties, and applications*. (310-341). CRC Press.

Liu, Y., Deng, Y., Chen, P., Duan, M., Lin, X., & Zhang, Y. (2019). Biodegradation analysis of polyvinyl alcohol during the compost burial course. *Journal of Basic Microbiology*, 59(4), 368–374. <https://doi.org/10.1002/jobm.201800468>.

Liu, Z., Du, M., Liu, H., Zhang, K., Xu, X., Liu, K., Tu, J., & Liu, Q. (2021). Chitosan films incorporating litchi peel extract and titanium dioxide nanoparticles and their application as coatings on watercored apples. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106103. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106103>.

Liu, W., Chen, L., McClements, D. J., Peng, X., Xu, Z., & Jin, Z. (2024). Development of starch film to realize the value-added utilization of starch in food and biomedicine. *Food Bioscience*, 57, 103521. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.103521>.

López-Córdoba, A., Castro, G. R., & Goyanes, S. (2016). A simple green route to obtain poly(vinyl alcohol) electrospun mats with improved water stability for use as potential carriers of drugs. *Materials Science and Engineering C*, 69, 726–732. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.058>.

López-Córdoba, A., Medina-Jaramillo, C., Piñeros-Hernandez, D., & Goyanes, S. (2017). Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. *Food Hydrocolloids*, 71, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.04.028>.

Luo, J., Zuo, D., Deng, Z., Ji, A., & Xia, G. (2020). Effects of heat treatment and tea polyphenols on the structure and properties of polyvinyl alcohol nanofiber films for food packaging. *Coatings*, 10(1), 49. <https://doi.org/10.3390/coatings10010049M>.

Maes, C., Luyten, W., Herremans, G., Peeters, R., Carleer, R., & Buntinx, M. (2018). Recent updates on the barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH): A review. *Polymer Reviews*, 58(2), 209–246. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1394323>.

Medina-Jaramillo, C., Quintero-Borregales, L. M., Goyanes, S., Bernal, C., & Famá, L. (2023). A biodegradable and active bilayer nanocomposite obtained from starch-yerba mate extract and starch-TiO₂ nanoparticles films for packaging applications. *Starch - Stärke*, 75(3), 2300048. <https://doi.org/10.1002/star.202300048>.

Montesanti, N., Lancelon-Pin, C., Potocki-Veronese, G., Buléon, A., & Putaux, J.-L. (2023). A-amylose single crystals: Influence of amylose concentration, crystallization temperature, and surface induction on the crystal morphology. *Cellulose*, 30, 8459–8473. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05284-2>.

Momtaz, F., Momtaz, E., Mehrgardi, M. A., Momtaz, M., Narimani, T., & Poursina, F. (2024). Enhanced antibacterial properties of polyvinyl alcohol/starch/chitosan films with NiO–CuO

nanoparticles for food packaging. *Scientific Reports*, 14, 7356. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-58210-8>.

Moradinezhad, F., Hedayati, S., & Ansarifar, E. (2023). Assessment of Zataria multiflora essential oil—incorporated electrospun polyvinyl alcohol fiber mat as active packaging. *Polymers*, 15(4), 1048. <https://doi.org/10.3390/polym15041048>.

Morton, F. (2018). Product visibility through a packaging with a transparent design element vs. the product image. *The Anáhuac Journal*, 18(1), 45–61.

<https://doi.org/10.36105/theanahuacjour.2018v18n1.03>.

Müller, L., Zanghelini, G., Laroque, D. A., Laurindo, J. B., Valencia, G. A., da Costa, C., & Carciofi, B. A. M. (2022). Cold atmospheric plasma for producing antibacterial bilayer films of LLDPE/cassava starch added with ZnO-nanoparticles. *Food Packaging and Shelf Life*, 34, 100988. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100988>.

Nambiar, R. B., Perumal, A. B., & Sadiku, E. R. (2024). Advances in nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Molecules*, 29(24), 5924. <https://doi.org/10.3390/molecules29245924>.

Nafchi, A. M., Nassiri, R., Sheibani, S., Ariffin, F., & Karim, A. A. (2013). Preparation and characterization of bionanocomposite films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Carbohydrate Polymers*, 96(1), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.055>.

Nagpal, M., Mittal, A., & Vinod. (2025). Application of biosurfactants in the green synthesis of inorganic nanoparticles. *BioNanoScience*, 15, 1. <https://doi.org/10.1007/s12668-024-01015-3>.

Nascimento, D. M., Silva, W. M. F., Cerqueira, D. A., & Rosa, D. S. (2024). Cassava starch-based nanocomposite films reinforced with ZnO nanoparticles for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 251, 131428. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131428>.

Ochoa-Yepes, O., Ceballos, R. L., Goyanes, S., & Famá, L. (2019). Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. *Carbohydrate Polymers*, 216, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.015>.

Ordóñez, M. J., & Révérend Lizcano, C. A. (2024). Impacto en la salud causado por los nanoplásticos contenidos en alimentos y su posible atenuación mediante un proceso de bioingeniería. *Revista EIA*, 21(41), Reia413, 1-60. <https://doi.org/10.24050/reia.v21i41.1712>.

Otalora González, C. M., Alvarez Castillo, E., Flores, S., Gerschenson, L. N., & Bengoechea, C. (2023). Effect of plasticizer composition on the properties of injection molded cassava starch-based bioplastics. *Food Packaging and Shelf Life*, 40, 101218. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101218>.

Othman, S. H., Ahmad Shapi'i, R., & Ronzi, N. D. A. (2024). Starch biopolymer films containing chitosan nanoparticles: A review. *Carbohydrate Polymers*, 329, 121735. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121735>.

Pesqueira, C., de Alvarenga, G., Jasper, I., Theisen, M., Valério, T. L., Leite, D. C., de Barros, H. R., Vidotti, M., Riegel-Vidotti, I. C., & Hryniewicz, B. M. (2025). Polymer nanocomposites based on gold nanoparticles: Synthesis, properties and applications. In *Gold nanoparticles, nanomaterials and nanocomposites: Science, technology and applications* (287–333). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15897-1.00006-6>.

Pisoschi, A. M., Pop, A., Cimpeanu, C., Turcuş, V., Predoi, G., & Iordache, F. (2018). Nanoencapsulation techniques for compounds and products with antioxidant and antimicrobial activity – A critical view. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 157, 1326-1345. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.08.076>.

Prasad, A. R., Williams, L., Garvasis, J., Shamsheera, K. O., Basheer, S. M., Kuruvilla, M., & Joseph, A. (2021). Applications of phytogenic ZnO nanoparticles: A review on recent advancements. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115805. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115805>.

Ribba, L. G. (2017). Nanoestructuras biodegradables obtenidas mediante técnicas de electroestirado. *Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires*. https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6263_Ribba.

Rieger, K. A., Birch, N. P., & Schiffman, J. D. (2013). Designing electrospun nanofiber mats to promote wound healing – a review. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(36), 4531–4541.

<https://doi.org/10.1039/C3TB20795A>.

Ritger, P. L., & Peppas, N. A. (1987). A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-Fickian release from non-swelling devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release*, 5, 23–36. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(87\)90034-4](https://doi.org/10.1016/0168-3659(87)90034-4).

Rocha, M., Ferreira, F. A., Souza, M. M., & Prentice, C. (2013). Antimicrobial films: A review. *Microbial Pathogens and Strategies for Combating Them: Science, Technology and Education*, 1, 23-36.

Ritchie, H., & Roser, M. (n.d.). *FAQ on plastics: The facts about plastic waste and pollution*. Our World in Data. Recuperado de <https://ourworldindata.org/faq-on-plastics>. (Accedido: Febrero 2025).

Sanjai, C., Gaonkar, S. L., & Hakkimane, S. S. (2024). Harnessing Nature’s Toolbox: Naturally Derived Bioactive Compounds in Nanotechnology Enhanced Formulations. *ACS Omega*, 9, 43302–43318. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07756>.

Sarfraz, M. H., Hayat, S., Siddique, M. H., Aslam, B., Ashraf, A., Saqalein, M., Khurshid, M., Sarfraz, M. F., Afzal, M., & Muzammil, S. (2024). Chitosan-based coatings and films: A perspective on antimicrobial, antioxidant, and intelligent food packaging. *Progress in Organic Coatings*, 188, 108235. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108235>.

Scaffaro, R., Sutura, F., & Botta, L. (2020). Biopolymeric bilayer films produced by co-extrusion film blowing. *Polymer Testing*, 80, 106092. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.010>.

Schutz, G. F., Gonçalves, S. de Á., Alves, R. M. V., & Vieira, R. P. (2024). A review of starch-based biocomposites reinforced with plant fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 261(Part 2), 129916. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129916>.

Shil, A., Banerjee, A., Roy, J., Pal, M., Das, D., Paul, R., Maji, B. K., & Sikdar, M. (2024). The potential antibacterial effects of tea polyphenols. *Drug Metabolism and Personalized Therapy*. <https://doi.org/10.1515/dmpt-2024-0058>.

Silviana, S., & Dalanta, F. (2023). Recent developments in sago starch thermoplastic biocomposites. *Physical Sciences Reviews*. <https://doi.org/10.1515/psr-2022-0017>.

Siqueira, L. D. V., La Fuente Arias, C. I., Chieregato Maniglia, B., & Tadini, C. C. (2021). Starch-

based biodegradable plastics: Methods of production, challenges and future perspectives. *Current Opinion in Food Science*, 38, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.10.020>.

Sid, S., Mor, R. S., Kishore, A., & Sharanagat, V. S. (2021). Bio-sourced polymers as alternatives to conventional food packaging materials: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 115, 87–104. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.06.026>.

Stoica-Guzun, A., Jecu, L., Gheorghe, A., Raut, I., Stroescu, M., Ghiurea, M., Danila, M., Jipa, I., & Fruth, V. (2011). Biodegradation of poly(vinyl alcohol) and bacterial cellulose composites by *Aspergillus niger*. *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 69–79.

Sun, Z., Shi, J., & Shi, Y.-C. (2022). Dissolution of waxy maize pyrodextrin granules in mixtures of glycerol and water, separating loss of crystallinity from loss of birefringence. *Carbohydrate Polymers*, 281, 119062. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119062>.

Tamzid, F., Sakhawat, S. B., & Rashid, T. U. (2024). Chitosan-based electrospun nanofibrous materials: A sustainable alternative for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 151, 104617. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104617>.

Tavassoli, M., Bahramian, B., Abedi-Firoozjah, R., Jafari, N., Javdani, H., Mohajjel Sadeghi, S., Hadavifar, S., Majnoui, S., Ehsani, A., & Roy, S. (2024). Comprehensive review on polyvinyl alcohol-based electrospun nanofibers for food packaging: Applications, developments, and future horizon. *Food and Bioprocess Technology*. <https://doi.org/10.1007/s11947-024-03115-7>.

Thakur, S., Pandey, A. K., Verma, K., Shrivastava, A., & Singh, N. (2024). Plant-based protein as an alternative to animal proteins: A review of sources, extraction methods and applications. *International Journal of Food Science and Technology*, 59, 488–497. <https://doi.org/10.1111/ijfs.16663>.

Plastics Europe. (2024). *Plastics: The fast facts 2024*. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/> (Accedido: Febrero 2025).

Torasso, N., Picón, D., Vega Baudrit, J. R., Cervený, S., & Goyanes, S. (2022). Bio-inspired membranes for adsorption of arsenic via immobilized L-Cysteine in highly hydrophilic electrospun nanofibers. *Chemical Engineering Research and Design*, 185, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.042>.

Türkoğlu, G. C., Khomarloo, N., Mohsenzadeh, E., Gospodinova, D. N., Neznakomova, M., & Salaün, F. (2024). PVA-based electrospun materials—A promising route to designing nanofiber mats with desired morphological shape—A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 25, 1668. <https://doi.org/10.3390/ijms25031668>.

Turkmen, N., Velioglu, Y. S., Sari, F., & Polat, G. (2007). Effect of extraction conditions on measured total polyphenol contents and antioxidant and antibacterial activities of black tea. *Molecules*, 12, 484–496. <https://doi.org/10.3390/12030484>.

US Food and Drug Administration. (2017). FDA cite: 21CFR176.170.

Uddin, M. N., Ali, A., Jobaer, M., Mahedi, S. I., Krishnamoorthy, A., & Bhuiyan, M. A. R. (2024). Electrospun nanofibers based on plant extract bioactive materials as functional additives: Possible sources and prospective applications. *Materials Advances*, 5(20), 7862–7890. <https://doi.org/10.1039/d4ma00219a>.

Valadares, A. C. F., Fernandes, C. C., Oliveira Filho, J. G., Borges de Deus, I. P., Lima, T. M., Josefi da Silva, E. A., Souchie, E. L., & Miranda, M. L. D. (2020). Incorporation of essential oils from *Piper aduncum* into films made from arrowroot starch: Effects on their physicochemical properties and antifungal activity. *Química Nova*, 43(6), 729–737. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170530>.

Vergara-Rubio, A., Ribba, L., Picón, D., Candal, R., & Goyanes, S. (2022). A highly efficient nanostructured sorbent of sulfuric acid from ecofriendly electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(5), 2091–2099. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03530>.

Wang, L., Li, Y., Ye, L., Zhi, C., Zhang, T., & Miao, M. (2024). Development of starch-cellulose composite films with antimicrobial potential. *International Journal of Biological Macromolecules*, 276(Part 1), 133836. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133836>.

Wu, H. F., Yue, L. Z., Jiang, S. L., Lu, Y. Q., Wu, Y. X., & Wan, Z. Y. (2019). Biodegradation of polyvinyl alcohol by different dominant degrading bacterial strains in a baffled anaerobic bioreactor. *Water Science & Technology*, 79(10), 2005–2016. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.202>.

Xie, F., Halley, P. J., & Avérous, L. (2012). Rheology to understand and optimize processability, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 37(5), 595–623. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.002>.

Xie, F., Zhang, B., & Wang, D. K. (2017). Starch thermal processing: Technologies at laboratory and semi-industrial scales. En *Starch-Based Materials in Food Packaging*. Elsevier Inc., 187-208. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00007-8>.

Yadav, A., Prasad, V., Kathe, A. A., Raj, S., Yadav, D., Sundaramoorthy, C., & Vigneshwaran, N. (2006). Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 29(6), 641–645. <https://doi.org/10.1007/s12034-006-0001-2>.

Yu, Y., Zhou, J., Chen, Q., Xie, F., Zhang, D., He, Z., Cheng, S., & Cai, J. (2024). Self-reinforced multifunctional starch nanocomposite film for litchi fruit postharvest preservation. *Chemical Engineering Journal*, 486, 150262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150262>.

Zapién, E. A., Zegbe, J. A., Meza-Velázquez, J. A., & Minjares-Fuentes, J. R. (2023). Mucílago de nopal (*Opuntia spp.*) y su aplicación como aditivo alimentario: una visión general. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 46(1), 51–61. <https://doi.org/10.35196/rfm.2023.1.51>.

Zhang, L., Zhao, L., Zhang, J., Cai, X., Liu, Q., & Wei, C. (2019). Relationships between transparency, amylose content, starch cavity, and moisture of brown rice kernels. *Journal of Cereal Science*, 90, 102854. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2019.102854>.

Zhang, L. H., & Shen, Q. (2020). Fully green poly(vinyl alcohol)/tea polyphenol composites and super anti-ultraviolet and -bacterial properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 305(3), 1900669. <https://doi.org/10.1002/mame.201900669>.

Zhang, M., Zheng, Y., Jin, Y., Wang, D., Wang, G., Zhang, X., & Li, Y. (2022). Ag@MOF-loaded p-coumaric acid modified chitosan/chitosan nanoparticle and polyvinyl alcohol/starch bilayer films for food packing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 202, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.074>.

Zhang, Z., Jia, S., Wu, W., Xiao, G., Sundarajan, S., & Ramakrishna, S. (2023). Electrospun transparent nanofibers as a next generation face filtration media: A review. *Biomaterials Advances*, 149, 213390. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2023.213390>.

Zhang, W., Alizadeh Sani, M., Zhang, Z., McClements, D. J., & Jafari, S. M. (2023). High performance biopolymeric packaging films containing zinc oxide nanoparticles for fresh food preservation: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 230, 123188. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123188>.

Zhang, D., Ge, X., Jiao, Y., & Liu, Y. (2024). Quality analysis of steamed beef with black tea and the mechanism of action of main active ingredients of black tea on myofibrillar protein. *Food Chemistry*, 441, 137997. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137997>.

Zhang, S., Gao, T., Xie, Z., Zhou, S., Fang, C., Gao, Z., Jiang, H., & Qu, J.-P. (2025). Self-enhancement of food packaging film based on regulable microstructure evolution via circumfluent synergistic blow molding. *Food Packaging and Shelf Life*, 47, 101412. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101412>.

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

Resumen

En este capítulo se describen las metodologías utilizadas para la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con almidón de mandioca y la obtención de los nanocompuestos de matriz de almidón por la técnica de extrusión de boquilla plana seguida de calandrado. Asimismo, se detalla la fabricación de los sistemas precursores para la generación *in situ* de nanopartículas ricas en polifenoles de té negro mediante el método de desplazamiento de solvente. Además, se expone los detalles de la fabricación de los mallados de PVA electroestirados a partir de los sistemas precursores. Finalmente, se describe la estrategia de desarrollo de un material bicapa con actividad antimicrobiana y antioxidante, obtenida mediante el electroestirado de una malla con nanopartículas ricas en polifenoles sobre un nanocompuesto de almidón con nanopartículas de óxido de zinc, seguido de un proceso de termoprensado.

2.1. Nanopartículas activas

2.1.1. Nanopartículas de óxido de zinc

2.1.1.1. Obtención

Se obtuvieron nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con almidón de mandioca (NPS) mediante el método de síntesis de química húmeda reportado por Yadav y col. (2006) con algunas modificaciones. Se preparó una solución acuosa al 0,5% en peso de almidón de mandioca (C.A.I.S.A., Cooperativa Agrícola Industrial San Alberto Ltda., Puerto Rico - Misiones, Argentina) bajo agitación constante a 75 °C, y se añadió 0,1 mol de nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Sigma Aldrich) como precursor. Luego, se incorporaron 0,2 mol de hidróxido de sodio gota a gota, manteniendo la temperatura durante 2 h, lo que condujo a la formación de óxido de zinc. La mezcla se dejó reposar durante una noche y posteriormente se centrifugó a 9000 rpm durante 10 min. El precipitado se lavó tres veces con agua destilada para eliminar los subproductos y el exceso de almidón, y se secó a 80 °C durante 24 h a fin de facilitar la conversión completa de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a ZnO .

Por otra parte, a modo de evaluar el contenido de ZnO (mNP) en NPS, se obtuvieron nanopartículas de óxido de zinc sin recubrimiento (NP), sometiendo 1 g de NPS a calcinación en una mufla (Tecnodalvo, modelo TDHM_P, Buenos Aires, Argentina) durante 3 h a 800 °C. El contenido de ZnO se determinó mediante la Ecuación 2.1.

$$m_{NP} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (2.1)$$

donde m_i y m_f son la masa antes y después de la calcinación de las nanopartículas, respectivamente.

2.1.1.2.Caracterización

Las NPS y NP fueron almacenadas en bolsas herméticas a temperatura ambiente hasta su caracterización.

2.1.1.2.a.Morfología

La morfología de las nanopartículas se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio electrónico de emisión de campo (FE-SEM, FEI-QUANTA™ 250, Hillsboro, Oregon, USA), y por microscopía electrónica de transmisión de campo claro (BFTEM), haciendo uso de un microscopio Philips CM200 (Laboratorio de Microscopía del Grupo de Física de Metales del Centro Atómico Bariloche, CNEA, Argentina).

Para la obtención de las imágenes SEM, se dispersaron 0,001 g de nanopartículas en 25 mL de agua destilada y se sonicaron durante 15 min. Luego, 50 µL de dispersión se depositó sobre placas de silicio, que se secaron en estufa de vacío a una temperatura de 50 °C durante 6 h. Finalmente, las NPS fueron recubiertas con una fina capa de platino mediante pulverización catódica (0,08 mbar de argón, 30 mA, 40 s), mientras que las NP no requirieron preparación adicional (Barathi y col., 2024; Cleetus y col., 2020).

En el caso de las micrografías BFTEM, 2 mg las nanopartículas fueron dispersadas en 1 mL de agua milliQ, luego la dispersión se diluyó 1:500 y 1 gota de la misma se depositó sobre una rejilla TEM. Adicionalmente, se usó un detector de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) junto con las imágenes TEM para examinar las estructuras cristalinas (Manimegalai y col., 2023). Las imágenes obtenidas por ambas técnicas se procesaron utilizando el software libre ImageJ. En el caso de las micrografías SEM, se obtuvieron los diámetros de al menos 100 nanoesferas. En

el caso de las imágenes TEM, se observó el tipo de nanopartícula obtenida y se determinó la distancia interplanar en la nanopartícula de zinc.

2.1.1.2.b. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La evaluación de los grupos funcionales presentes en las nanopartículas se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrofotómetro Jasco FT-IR 4100 (Japón) equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de seleniuro de zinc (ZnSe). Las muestras se aplicaron sobre el cristal, utilizando la platina para polvos. Los espectros se obtuvieron en un rango de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , promediando 64 mediciones con una resolución de 2 cm^{-1} . Este ensayo se realizó por triplicado.

2.1.1.2.c. Análisis termogravimétrico

Los diferentes procesos de degradación térmica de las nanopartículas se determinaron mediante el análisis termogravimétrico (TGA), utilizando un equipo TGA Shimadzu DTG-60 (Japón). Las muestras se prepararon colocando $\sim 4\text{ mg}$ de las nanopartículas en cápsulas de alúmina y el ensayo se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno (30 mL/min) a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, en un rango de temperatura entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos ensayos se realizaron por duplicado sin mostrar cambios significativos.

2.1.1.2.d. Estructura cristalina

Se determinó la estructura cristalina mediante el estudio de difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Malvern PANalytical Empyrean equipado con radiación de Cu ($\text{K-}\alpha$, $\lambda=1,54056\text{ \AA}$). Las muestras se analizaron en un rango de 2θ entre 5° y 50° , con un intervalo de paso de $0,026^{\circ}$. El estudio fue evaluado mediante réplicas dobles sin diferencias significativas.

2.1.1.2.e. Actividad antibacteriana

La actividad antibacteriana se evaluó mediante incubación en caldo Luria-Bertani (LB) con una dilución inicial de bacterias de 1:100000, alcanzando una concentración $\sim 10^8$ de unidades formadoras de colonias por mililitro de solución (UFC/mL). Se colocaron 50 mg de las NPS y de

NP en cada muestra y se incubaron a 0 h, 3 h y 24 h. Posteriormente, se realizaron siembras en placas con medio APC (por sus siglas en inglés, Agar Plate Count) y se incubaron durante 16 h. A continuación, se llevó a cabo el recuento de unidades formadoras de colonias (UFC) junto con los controles. Los controles incluían: (1) caldo LB sin bacterias ni nanopartículas, (2) caldo LB con nanopartículas y sin bacterias, y (3) caldo LB con bacterias *E. Coli* y sin nanopartículas. Todos los ensayos se realizaron por duplicado, y los resultados se expresaron en términos de UFC/mL, permitiendo evaluar la actividad antibacteriana de las nanopartículas.

2.1.2. Nanopartículas ricas en polifenoles de té negro

2.1.2.1. Obtención *in situ*

Para la obtención de las nanopartículas ricas en polifenoles de té negro, se prepararon dos extractos a partir de té negro en polvo comercial (Green hills): un extracto acuoso y uno hidroalcohólico, que se describen a continuación.

2.1.2.1.a. Extracto acuoso (TA)

El extracto acuoso de té negro (TA) se obtuvo siguiendo el procedimiento reportado por Bruni y col. (2020) con algunas modificaciones. Té negro en polvo (30 g) se dispersó en 100 mL de agua destilada a 100 °C durante 40 min. Posteriormente, el extracto acuoso se enfrió a temperatura ambiente y se filtró (tamaño de poro de la malla: 0,8 µm). La solución restante se volvió a filtrar a través de una membrana de nylon de 0,45 µm de poro (MSI, WESTBORO, Massachusetts, EE.UU.). La solución se guardó en recipientes herméticos de color ámbar y se refrigeró hasta su uso.

2.1.2.1.b. Extracto hidroalcohólico (TE)

El extracto hidroalcohólico de té negro (TE) se obtuvo siguiendo el método descrito por Estévez-Areco y col. (2020), con algunas modificaciones. Se dispersaron 10 g de té en polvo en 50 mL de una mezcla de etanol:agua (70:30) a 50 °C durante 55 min. Posteriormente, el extracto hidroalcohólico se trató de forma similar a lo detallado en la sección 2.1.2.1.a.

2.1.2.1.c. Síntesis de nanopartículas usando como cosolvente una solución de PVA en agua y una solución de PVA en extracto acuoso con y sin ácido cítrico

Se obtuvieron tres tipos de dispersiones precursoras. Los casos a-c consistieron en la generación de una dispersión de nanopartículas *in situ*, por medio del método de desplazamiento de solvente al gotear 20 mL de extracto hidroalcohólico (TE) sobre: a) una solución de PVA en agua (PVA-A-NP), b) una solución de PVA en extracto acuoso (PVATA-NP), la cual se preparó con la finalidad de maximizar el contenido de polifenoles y c) una solución de PVA en extracto acuoso y ácido cítrico (PVATA-AC-NP). La preparación se llevó a cabo bajo agitación mecánica constante y a 50 °C. Luego, la mezcla se agitó por 30 min adicionales con el objetivo de obtener una distribución de partículas uniforme.

2.1.2.2. Caracterización

2.1.2.2.a. Rendimiento de extracción

El rendimiento de las extracciones se determinó por gravimetría (Bhebhe y col., 2015). Se colocaron 5 mL de extracto en placas de Petri, que luego se secaron a 50 °C durante 24 h y la masa resultante se midió con una balanza de precisión de 0,1 mg. La determinación se realizó por triplicado, y los resultados se expresaron como la concentración de sólidos totales por unidad de volumen del extracto (g/L).

2.1.2.2.b. Contenido de polifenoles y actividad antioxidante

El contenido de polifenoles de los extractos se determinó mediante el método de Folin-Ciocalteu (F-C) (Turkmen y col., 2007). Para ello, se mezclaron 400 µL de extracto con 2 mL del reactivo F-C (Anedra, Argentina), previamente diluido en una proporción de 1:10 en agua destilada y luego en 1,6 mL de una solución de carbonato de sodio al 7% p/v. La mezcla reaccionó durante 30 min en oscuridad, tras lo cual se midió la absorbancia a 760 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-1800, Japón). Los valores de absorbancia se compararon con una curva de calibración (Fig. 2.1.) preparada con ácido gálico (anhidro p.a., Biopack, Argentina) y los resultados se expresaron como equivalentes de ácido gálico (GAE) por unidad de volumen (mg GAE/mL) para los extractos y como equivalentes de ácido gálico (GAE) por unidad de masa (mgGAE/g) para los mallados.

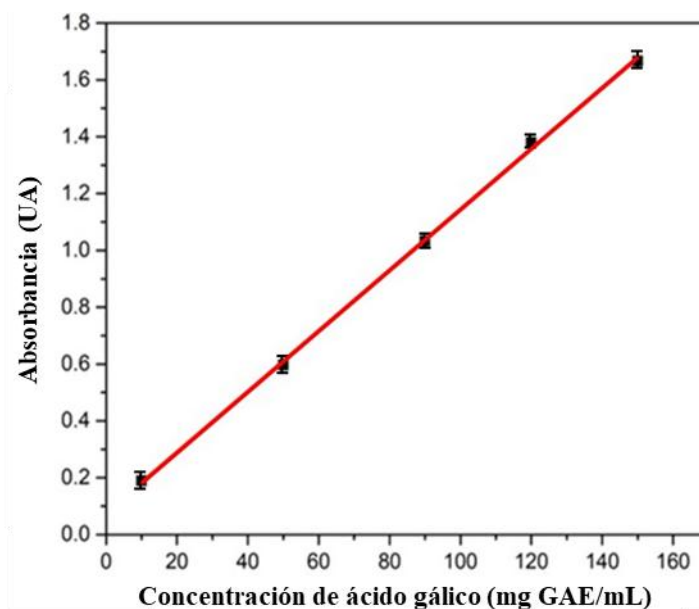


Figura 2.1. Curva de calibración preparada para la determinación de polifenoles por el método de F-C junto con el ajuste lineal empleando el método por cuadrados mínimos ($y = a.x + b$), con $a = (0,076 \pm 0,015)$ UA.L/mg GAE, $b = (0,0107 \pm 0,0001)$ UA y $R^2 = 0,999$. El ensayo se realizó por triplicado.

Para evaluar la actividad antioxidante de los extractos, se empleó el método DPPH• (Turkmen y col., 2007). Se mezclaron 100 μ L de extracto con 3,9 mL de una solución de 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH) (Sigma-Aldrich, Alemania) a una concentración de 25 mg/L en metanol absoluto grado analítico (99,8% v/v, Cicarelli, Argentina). Transcurridos 30 min de reacción en oscuridad, se midió la absorbancia a 516 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (UV-1800 SHIMADZU, Tokio, Japón), y se determinó el porcentaje de inhibición (I%) utilizando la Ecuación 2.2.:

$$I\% = \frac{A_m - A_b}{A_b} \times 100 \quad (2.2)$$

Donde, A_m representa la absorbancia de la muestra y A_b corresponde a la absorbancia del blanco. Los resultados obtenidos fueron comparados con una curva de calibración elaborada con 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-C (Trolox, Sigma-Aldrich) (Fig. 2.2) y se expresaron como equivalentes de Trolox (TEq) por unidad de volumen (mg TEq/mL) para los extractos y como micromoles por unidad de masa (μ mol/g) para los mallados.

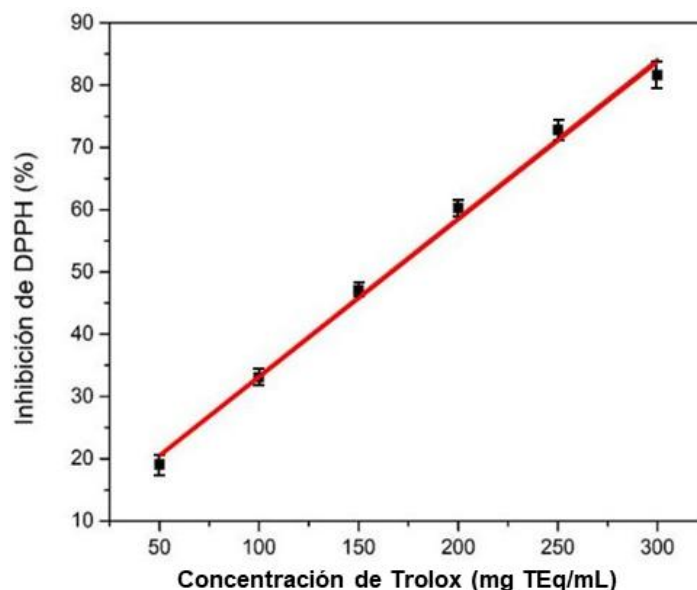


Figura 2.2. Curva de calibración preparada para la determinación de la concentración de equivalentes de Trolox para la inhibición de radicales DPPH• junto con el ajuste lineal ajustado mediante mínimos cuadrados. ($y = a.x + b$; $a = (0,25 \pm 0,01) \% \text{ L/mg TEq}$, $b = (7,8 \pm 1,8)\%$ y $R^2 = 0,994$). El ensayo se realizó por triplicado.

2.1.2.2.c. Morfología

Se obtuvieron imágenes SEM empleando el mismo dispositivo y procedimiento descrito en 2.1.1.2.a. En esta oportunidad, la dispersión de las partículas se diluyó 1:500. El tamaño de las partículas se determinó a partir de las micrografías utilizando ImageJ. Se analizaron al menos 50 partículas observadas en 5-6 micrografías.

2.1.2.2.d. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La identificación de los grupos funcionales se realizó utilizando el mismo equipo y procedimiento descrito en la sección 2.1.1.2.b. Las nanopartículas formadas sobre agua y sobre el extracto acuoso se obtuvieron siguiendo el método descrito en la sección 2.1.2.1.c. Los sistemas se secaron en la estufa por 24 h para su posterior análisis. Los análisis se realizaron por triplicado.

2.1.2.2.e. Análisis termogravimétrico

Los ensayos de TGA se llevaron a cabo según la sección 2.1.1.2.c. El rango de temperatura analizado fue de 40-550 °C.

2.2. Nanocompuestos de almidón de mandioca y S/NPS elaborados por extrusión de boquilla plana seguida de calandrado

Se obtuvieron nanocompuestos de almidón de mandioca con diferentes concentraciones de NPS (0; 0,5; 1; 2 y 5% p/p de almidón) empleando la técnica de extrusión de boquilla plana seguida de calandrado.

2.2.1. Preparación de las mezclas

Se prepararon mezclas a base de almidón de mandioca utilizando una formulación previamente establecida por el grupo del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (LPMC) del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEyN), Universidad de Buenos Aires (UBA), y siguiendo la metodología reportada por Estévez-Areco y col. (2020). Inicialmente, se preparó un sistema con glicerol, sorbitol, agua destilada, ácido cítrico e hipofosfito de sodio (adquiridos en Droquimar, Argentina), que se calentó a 50 °C con agitación constante durante 20 min. Posteriormente, la solución se sometió a una temperatura de 80 °C y se añadió monoestearato de glicerilo (GMS, Droquimar, Argentina), continuando con la agitación hasta su completa disolución. Luego, el sistema se vertió en almidón y se mezcló manualmente hasta su homogeneidad. Finalmente se tamizó y se guardó en recipientes por una noche.

Para los nanocompuestos, se adicionó la concentración deseada de NPS en la mezcla de plastificante y GMS. La solución se mantuvo bajo calentamiento y agitación mecánica durante 30 min para asegurar una dispersión homogénea.

2.2.2. Proceso de extrusión de boquilla plana seguida de calandrado

La fabricación de las películas de base almidón se realizó utilizando una extrusora de doble tornillo co-rotante (diámetro de 16 mm) y una relación longitud-diámetro (L/D) de 40 (KTE-16, Nanjing Kerke Extrusion Equipment Co., China) (Fig. 2.3A). Se dispuso de una boquilla plana a la salida de la extrusora conectada a una calandra a 120 °C para permitir la producción de películas continuas (Fig. 2.3B). Las mezclas se procesaron a una velocidad de tornillo de 80 rpm y un perfil de temperaturas de 90-100-110-120-120-130-140-140-130-120 °C (González-Seligra y col.,

2017). La velocidad de alimentación promedio fue de 15 g/min.

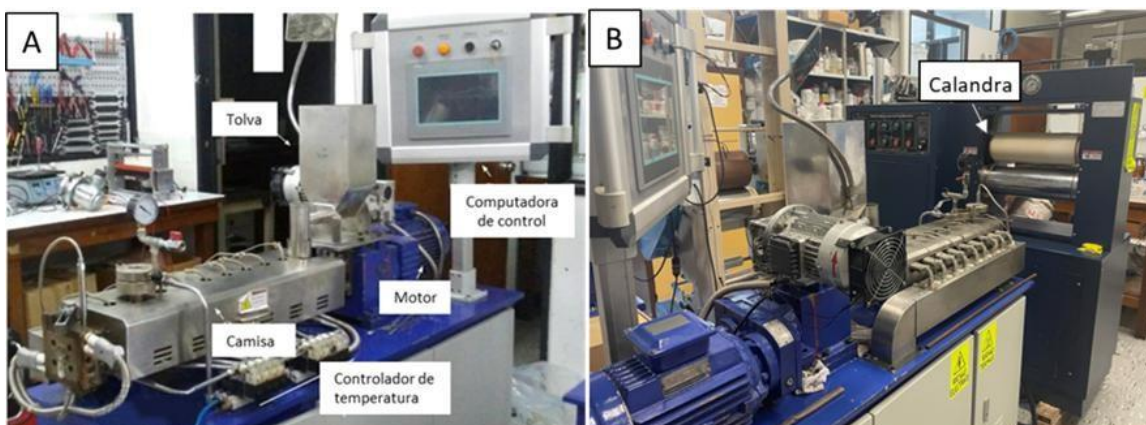


Figura 2.3. Equipos empleados en el LPMC: A) Extrusora doble tornillo y B) calandra conectada a la extrusora.

Todas las películas fabricadas se almacenaron durante 12 días en desecadores conteniendo una solución saturada de bromuro de sodio (57% de humedad relativa, RH, por sus siglas en inglés Relative Humidity) y a temperatura ambiente.

Por último, el espesor de las películas se midió con un micrómetro digital de precisión 0,001 mm (Micromaster IP54 – Capa System), resultando $(0,27 \pm 0,03)$ mm.

2.2.3. Caracterización

2.2.3.1. Morfología

La morfología de las películas se analizó utilizando el equipo y el método descritos en la sección 2.1.1.2.a. Las muestras se sometieron a una fractura criogénica con nitrógeno líquido y se recubrieron con una fina capa de platino durante 40 segundos.

2.2.3.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Se obtuvieron los espectros FTIR-ATR utilizando el equipo y el procedimiento experimental descritos en la sección 2.1.1.2.b.

2.2.3.3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se evaluó empleando el equipo y método descrito en las secciones 2.1.1.2.c. Las películas se prepararon cortando discos de 5 mm de diámetro con un sacabocados y se superpusieron entre 2 y 3 discos en cápsulas de alúmina hasta alcanzar la masa requerida (~ 10 mg).

2.2.3.4. Estructura cristalina

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X para el análisis de la cristalinidad de las películas por medio del equipo y método descrito en la sección 2.1.1.2.d.

2.2.3.5. Susceptibilidad al agua

2.2.3.5.a. Contenido de humedad

El contenido de humedad (MC, por sus siglas en inglés, Moisture Content) se evaluó conforme al procedimiento estandarizado por la Asociación Oficial de Químicos Analíticos (AOAC; Cunniff & Jee, 1995). Se tomaron muestras de cada sistema ($m_h \sim 0,5$ g) y se secaron en una estufa a 105 °C durante 24 h (m_s). Se determinó el contenido de humedad utilizando la Ecuación 2.3:

$$MC(\%) = 100 \frac{m_h - m_s}{m_h} \quad (2.3)$$

2.2.3.5.b. Solubilidad en agua

Para determinar la solubilidad en agua (WS, por sus siglas en inglés, Water Solubility), discos de ~ 0,5 g (m_i) fueron sumergidas en 50 mL de agua destilada durante 24 h a temperatura ambiente, con agitación continua. Posteriormente, se recuperaron los sólidos mediante filtración (tamaño de poro de la malla 1 mm), que fueron secados en una estufa a 100 °C durante 24 h y nuevamente pesado (m_{sf}). La solubilidad se calculó utilizando la Ecuación 2.4 (Ceballos y col., 2020):

$$WS = \frac{m_{si} - m_{sf}}{m_{si}} \times 100 \quad (2.4)$$

2.2.3.5.c. Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua (WVP, por sus siglas en inglés, Water Vapor Permeability) se

determinó utilizando el método ASTM E96-00 con algunas modificaciones (ASTM, 2000). Se cortaron círculos de 3 cm de diámetro y se colocaron en la abertura de celdas acrílicas que contenían cloruro de calcio (CaCl_2). Estas celdas se almacenaron en desecadores con 70% RH, mantenidos con una solución sobresaturada de cloruro de sodio (NaCl). Las celdas se pesaron durante 7 días consecutivos. Finalmente, se realizaron modelos lineales de los resultados y se obtuvo la pendiente G (g/s) y la WVP ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) se determinó utilizando la Ecuación 2.5 (Iacovone y col., 2023), donde e (m) es el espesor de la película, A (m^2) es el área de ensayo, ΔP (Pa) es la presión de vapor de saturación del agua a temperatura ambiente, y HR es la relación de la diferencia de humedad relativa entre la celda y el desecador.

$$WVP = \frac{Ge}{A \times \Delta P \times HR} \quad (2.5)$$

2.2.3.5.d. Ángulo de contacto

Se evaluó la hidrofobicidad de las películas mediante pruebas de mojabilidad al agua a partir de la determinación del ángulo de contacto (θ) de una gota de agua (θ_A) o de simulantes de alimentos lipofílico (θ_L), hidrofílico (θ_H) y ácido (θ_{Ac}) y la superficie de los materiales (Iacovone y col., 2024). Estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente utilizando un tensiómetro óptico Attension Theta Lite (Biolin Scientific). Para ello, se depositó una gota de solvente (3 μL) sobre la superficie de cada material. El ángulo de contacto se determinó trazando una línea tangente al contorno de la gota en el punto donde esta entra en contacto con la superficie sólida. Se reportó el ángulo promedio a los 5 s de la estabilización de la gota sobre la superficie. Se tomaron al menos cinco mediciones de cada sistema.

2.2.3.6. Opacidad

La opacidad de las películas (OP) se evaluó mediante la medición de la absorbancia a 600 nm (A_{600}) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (UV-1800 SHIMADZU, Tokio, Japón), siguiendo el método descrito por Müller y col. (2022) y la Ecuación 2.6, donde e , es el espesor de las películas (mm). Las mediciones se realizaron por triplicado.

$$OP = \frac{A_{600}}{e} \quad (2.6)$$

2.2.3.7. Tensión uniaxial

Los ensayos de tensión uniaxial se realizaron en un texturómetro Brookfield Texture Analyzer (CT3-100) de acuerdo con la norma ASTM-D882-02 (Standard, 2004). Se cortaron probetas como se muestra en la Figura 2.4. Las probetas se sometieron a una tasa de deformación unitaria de 10^{-3} s^{-1} . A partir de las curvas de tensión-deformación, se calcularon el módulo de Young (E), la tensión de rotura (σ_b), la deformación a rotura (ϵ_b) y la tenacidad tensil (T). Se realizaron al menos 15 ensayos para cada material.

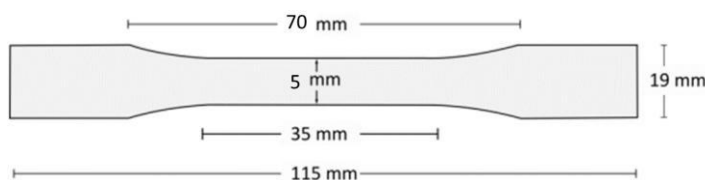


Figura 2.4. Ilustración de las probetas empleadas para ensayos de tensión uniaxial.

2.2.3.8. Protección al UV

Los espectros de absorción se registraron por triplicado en el rango de 300 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis modelo UV-1800 (Shimadzu, Columbia, EEUU). Las muestras se cortaron en rectángulos de 4 x 0,9 cm de modo de cubrir la superficie externa de la cubeta de cuarzo.

La energía del band gap directo (E_g) se determinó utilizando el modelo Tauc, según la Ecuación 2.7, donde α representa el coeficiente de absorción óptica, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón incidente y β es una constante (Shaheen y col., 2023).

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta (h\nu - E_g) \quad (2.7)$$

2.2.3.9. Desintegración en compost

La capacidad de desintegración en compost de las películas se evaluó cualitativamente a temperatura ambiente, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ISO 20200 (2015). Se colocaron muestras de 20×20 mm de cada sistema en contenedores plásticos de $25 \times 15 \times 5$ cm (largo, ancho y alto) previamente conteniendo 4 cm de compost comercial. Luego se incorporó compost hasta cubrir 1 cm las muestras. Los niveles de humedad de los sistemas se mantuvieron

mediante pulverización diaria de 50 mL de agua. Las muestras se retiraron cuidadosamente y se limpiaron cada 7 días hasta su completa desintegración. Se tomó registro fotográfico de cada muestra a lo largo del proceso.

2.2.3.10. Actividad antimicrobiana

La capacidad de las películas para inhibir o eliminar el crecimiento de bacterias en contacto con su superficie o en su proximidad se evaluó siguiendo el proceso JIS Z 2801 (Street y col., 2014) con algunas modificaciones. Para ello, se inocularon 200 μL de un cultivo de *Escherichia Coli* (DH5 α) con una concentración de unidades formadoras de colonias (UFC) $\sim 4 \times 10^5$ UFC/mL en una muestra cuadrada de lado 5 cm. Las películas inoculadas se incubaron a 37 °C y 90% de humedad durante 24 h. Después de la incubación, las muestras se sumergieron en 20 mL de una solución salina fosfatada (PBS, por sus siglas en inglés, Phosphate-Buffered Saline), se agitaron en un vórtice y se lavaron las bacterias de la superficie. Las dispersiones bacterianas resultantes se diluyeron en serie y se determinaron las unidades formadoras de colonias por mL de solución (UFC/mL) y el índice de actividad antimicrobiana (R), siguiendo la Ecuación 2.8.

$$R = \text{Log} \left(\frac{A}{B} \right) \quad (2.8)$$

Donde A representa el valor de UFC/mL recuperadas de los nanocompuestos luego de 24 h de incubación, y B al número de UFC/mL del material matriz termoplástico de almidón de mandioca (S).

2.2.3.11. Migración de Zn^{2+}

La migración de Zn^{2+} se investigó siguiendo el método de Iacovone y col. (2023). Para ello, se vertieron 100 μL de una solución hidroalcohólica (D1) sobre filtros de nylon ($\varnothing$ 25 mm). Luego, se colocó una muestra circular de cada película (diámetro $\sim$ 15 mm) sobre los filtros, manteniéndose en contacto durante 24, 48 y 72 h. Tras este período, los filtros y las muestras se secaron en una estufa a 50 °C durante 48 h. Se analizó la presencia de Zn^{2+} en los filtros mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) utilizando un microscopio FEI Quanta 250 con detector UltraDry EDS (Thermo Scientific, Hillsboro, OR, USA). Los ensayos se realizaron por triplicado.

2.3. Mallados de nanofibras de PVA con nanopartículas por electroestirado

2.3.1. Obtención

2.3.1.1. Solución y dispersiones precursoras

Se prepararon cuatro sistemas precursores empleando alcohol polivinílico (PVA).

2.3.1.1.a. Solución de PVA en agua (s-PVA_A)

Esta preparación se realizó mezclando PVA y agua destilada a 80 °C durante 1 h bajo agitación constante hasta la completa disolución del polímero.

2.3.1.1.b. Dispersión de nanopartículas generadas *in situ* en una solución de PVA en agua (d-PVA_{A-NP})

Para este sistema, las nanopartículas de polifenoles se sintetizaron *in situ* empleando la técnica de desplazamiento de solventes descrita en sección 2.1.2.1.c. en una solución de PVA en agua como cosolvente.

2.3.1.1.c. Dispersión de nanopartículas generadas *in situ* en una solución de PVA en un extracto acuoso (d-PVA_{TA-NP})

Con la finalidad de maximizar el contenido de polifenoles, se goteó el extracto hidroalcohólico para formar nanopartículas *in situ* en un sistema de PVA en extracto acuoso, siguiendo el método de desplazamiento de solvente descrito en la sección 2.1.2.1.c.

2.3.1.1.d. Dispersión de nanopartículas generadas *in situ* en una solución de PVA y ácido cítrico en un extracto acuoso (d-PVA_{TA-AC-NP})

El sistema d-PVA_{TA-AC-NP} se preparó siguiendo el método descrito en la sección 2.3.1.1.c, incorporando ácido cítrico durante la dilución del PVA en el extracto acuoso del sistema d-PVA_{TA-NP}.

2.3.1.2. Proceso de electroestirado

Para la obtención de los mallados de nanofibras se utilizó un equipo de electroestirado desarrollado en el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (Fig. 2.6A), compuesto por una caja aislante (Fig. 2.6B), un inyector múltiple con seis agujas (0,8 mm de diámetro interno cada una) frente a un colector cilíndrico rotante de 6 cm de diámetro y 20 cm de longitud (Ribba y col., 2017). El inyector fue montado sobre un soporte móvil y conectado a una varilla metálica vinculada a una fuente de alto voltaje con un máximo de 50 kV. El colector se ubicó a 12 cm de las agujas y se conectó a tierra mediante la misma fuente, manteniendo el sistema completo (agujas y colector) aislado dentro de la caja acrílica transparente a $(60 \pm 3)\%$ de humedad relativa y temperatura ambiente $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$. La velocidad de rotación del colector y la traslación del soporte del inyector fueron controladas mediante dispositivos externos a la caja. La solución polimérica precursora se inyectó a través de una manguera de poliamida conectada a una jeringa plástica externa, y la velocidad de alimentación fue regulada con una bomba de inyección PC11U (APEMA, Buenos Aires, Argentina).

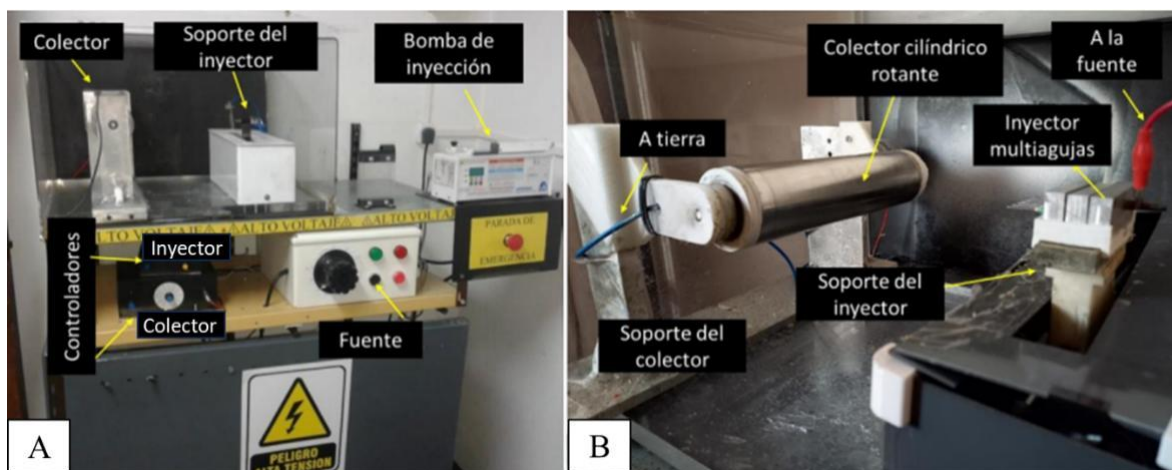


Figura 2.6. (A) Fotografía del equipo de electroestirado utilizado y (B) acercamiento en la zona de la caja aislante.

Las soluciones precursoras descritas en la sección 2.3.1.1, se introdujeron en una jeringa plástica de 10 mL conectada al inyector, desde donde fueron eyectadas a 2,5 mL/h hacia un colector de tambor rotatorio, aplicando un voltaje de 28 kV entre el colector y las agujas. Los mallados

obtenidos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 190 °C durante 10 min para mejorar su insolubilidad en agua (Cimadoro y col., 2018; Torasso y col., 2022).

2.3.2. Caracterización

El proceso de electroestirado para la fabricación de mallados está influenciado por una variedad de factores, que incluyen tanto las propiedades de la solución y dispersiones precursoras empleadas, como los parámetros del proceso en sí mismo (Cimadoro y col., 2018). En el caso de la solución y dispersiones precursoras, las caracterizaciones se llevaron a cabo inmediatamente después de su preparación para asegurar que la fase dispersa no precipitara.

2.3.2.1. Solución y dispersiones precursoras

2.3.2.1.a. Conductividad y pH

La conductividad y el pH se midieron en una muestra de 40 mL de cada sistema, a temperatura ambiente, utilizando un medidor multiparamétrico con módulos de conductividad y pH Orion Versastar (Thermo Scientific, EEUU).

2.3.2.1.b. Viscosidad

La viscosidad de las soluciones se determinó empleando un viscosímetro Brookfield LV DV-E (Canadá) con una punta S-31 a una velocidad de 15 rpm.

2.3.2.2. Mallados

2.3.2.2.a. Morfología

La morfología se analizó empleando el equipo y método descritos en la sección 2.1.1.2.a. En este caso, las muestras se recubrieron con una fina capa de platino durante 60 s. Se midió el diámetro de las fibras usando ImageJ, evaluando al menos 100 fibras electroestiradas por sistema a partir de 8 a 10 micrografías. Para asegurar un análisis representativo de la distribución de diámetros, se seleccionaron únicamente las fibras ubicadas en el plano superior de la imagen (plano en foco).

2.3.2.2.b. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Los diferentes grupos funcionales presentes en las mallas, se estudiaron utilizando el equipo y método descrito en la sección 2.1.1.2.b. Todos los espectros de las mallas fueron normalizados utilizando la banda C-H (1372 cm^{-1}), correspondiente a un grupo funcional que no se espera que interactúe con ninguno de los componentes.

2.3.2.2.c. Análisis termogravimétrico

La descomposición térmica se estudió por medio del equipo y método descrito en la sección 2.1.1.2.c. Las muestras se prepararon cortando discos de diámetro de 5 mm y se colocaron entre 4 y 6 discos en las cápsulas empleadas, hasta alcanzar una masa $\sim 4\text{ mg}$.

2.3.2.2.d. Susceptibilidad al agua

La susceptibilidad al agua de las mallas se estudió mediante la medición de la solubilidad en agua conforme al procedimiento previamente descrito en la sección 2.2.3.5.a,b, y ángulo de contacto en agua (sección 2.2.3.5d).

2.3.2.2.e. Contenido total de polifenoles y actividad antioxidante

Para evaluar el contenido total de polifenoles (CTP) y la actividad antioxidante de las mallas conteniendo los polifenoles de té negro, se utilizaron los equipos y métodos descritos en la sección 2.1.2.2.b. Para obtener los valores de CTP, se determinó el contenido total de polifenoles extraídos de las mallas (CTPE). Para ello, se colocó una muestra de $3 \times 3\text{ cm}$ ($\sim 25\text{ mg}$) de cada mallado en 100 mL de una solución de etanol ($70:30\text{ v/v}$) a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ con agitación constante y reflujo durante 32 h hasta su completa dilución. Posteriormente se tomó una muestra de la solución y se determinó el CTP y actividad antioxidante siguiendo los métodos antes descritos en la sección 2.1.2.2.b. Por otro lado, con el objetivo de conocer el porcentaje de retención de polifenoles en la malla, se determinó teóricamente el contenido total de polifenoles incorporados a las mallas (CTPC), considerando la composición de la solución y dispersiones precursoras y el valor de CTP experimental de cada extracto. Los resultados se expresan como equivalentes de ácido gálico por unidad de masa de la malla (mg GAE/g de malla).

Por otro lado, se evaluó la estabilidad de los polifenoles en los mallados de PVA a lo largo del tiempo, mediante la determinación del CTPE y la actividad antioxidante en soluciones de polifenoles extraídos de los mallados tras 4 meses de almacenamiento a temperatura ambiente. Los resultados se expresan como equivalentes de ácido gálico por unidad de masa de la malla (mg GAE/g de malla) y equivalentes de Trolox por unidad de masa (mg TEq/g de malla), respectivamente.

2.3.2.2.f. Liberación de polifenoles en simulantes de alimentos

Se estudió la cinética de liberación de polifenoles desde los mallados electroestirados hacia los simulantes de alimentos detallados en la Tabla 2.1, según lo establecido por la normativa europea (European Commission, 2011). Se sumergieron muestras de 3 x 3 cm de cada mallado en 20 mL de cada simulante alimentario y se agitaron a 120 rpm por 72 h. Se tomaron alícuotas en diferentes tiempos, y se midió la liberación de polifenoles utilizando el método de Folin-Ciocalteu descrito en la sección 2.1.2.2.b.

El porcentaje de polifenoles liberados (%RP, por sus siglas en inglés, Released Polyphenols) se calculó utilizando la Ecuación 2.9, donde M_{pt} es el contenido de polifenoles liberados en el tiempo t y M_0 es el CTPE.

$$\%RP = \frac{M_{pt}}{M_0} \times 100 \quad (2.9)$$

Los resultados se reportaron como la media de tres ensayos y se ajustaron con la ley de difusión de Fick, ley de potencia de Korsmeyer-Peppas y el modelo de Weibull utilizando SciPy.

Para ello, ya que el sistema corresponde a una matriz electroestirada, las nanofibras se modelaron como geometría cilíndrica, aplicando la solución de Fick para la segunda ley de difusión (Ecuación 2.10) según lo descrito por Crank y col. (1975).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4}{r^2 \alpha_n^2} \exp(-D \alpha_n^2 t) \quad (2.10)$$

Tabla 2.1. Simulantes de alimentos utilizados (European Commission, 2011).

Simulante	Composición del simulante	Abreviatura	Usos
Hidrofílico	Etanol 10 % (v/v)	A	Los simulantes alimentarios A y B se emplean para evaluar alimentos con propiedades hidrofílicas, capaces de extraer sustancias similares, como frutas, verduras, huevos, carnes y pescados.
Acídico	Ácido acético 3 % (v/v)	B	El simulante B está destinado a alimentos con un pH inferior a 4,5, tales como los jugos y el vinagre.
Lipofílico	Etanol 50 % (v/v)	D1	El simulante D1 se usa para alimentos lipofílicos, como bebidas alcohólicas con más del 20% de alcohol y emulsiones oleosas como leche y queso.

En este contexto, M_t representa la relación M_{pt}/M_0 donde M_∞ es el contenido de polifenoles en equilibrio (tiempo infinito), D es el coeficiente de difusión, r es el radio medio de la fibra y $r.\alpha_n$ son las raíces positivas de Bessel de primer orden y orden cero. En este estudio, las diez primeras raíces de la función de Bessel fueron significativas para el ajuste.

Para los sistemas que no siguen un proceso estrictamente difusional, se empleó la Ley de Potencia de Korsmeyer-Peppas (Ritger y col., 1987) como alternativa. Esta ley solo considera la fase inicial de la liberación donde $M_t/M_\infty < 0,6$ y puede describir la liberación Fickiana y no Fickiana en función de los parámetros definidos en la Ecuación 2.11:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K t^n \quad (2.11)$$

En este modelo, k representa la constante cinética y n es un exponente difusional que define el mecanismo del sistema de liberación. Para $n < 0,5$, el mecanismo corresponde a una difusión pseudo-Fickiana; para valores de $n = 0,5$ predomina la difusión Fickiana; y n cercano a 1, indican un transporte de Caso II (asociado a la relajación de las cadenas poliméricas que facilita la liberación de los polifenoles). Cuando n se encuentra entre 0,5 y 1, se identifica como un

mecanismo de liberación anómalo. Como alternativa, el comportamiento de liberación también se describió mediante la función empírica de Weibull (Ecuación 2.12).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp(-\alpha t^b) \quad (2.12)$$

Los parámetros a y b son constantes. Un valor de $b < 0,75$ indica que el mecanismo de liberación sigue la Ley de Difusión de Fick combinada con el transporte de Caso II; valores intermedios ($0,75 \leq b \leq 1$) sugieren un transporte de Caso II, mientras que $b > 1$ señala la presencia de mecanismos de liberación complejos (Van Boekel y col., 2008; Heydari-Majd y col., 2019).

2.4. Película bicapa

2.4.1. Obtención

Se preparó una película bicapa utilizando el nanocompuesto conteniendo 2% p/p de NPS (S/NPS₂) obtenido en la sección 2.2 y el mallado descrito en la sección 2.3.1.1.c conteniendo nanopartículas ricas en polifenoles formadas *in situ* en un sistema de PVA en un extracto acuoso (PVA_{TA-NP}) para maximizar la presencia de polifenoles. En este diseño, la malla se dispone como capa interna del envase, en contacto directo con el alimento, para facilitar la liberación controlada de antioxidante hacia el producto y el nanocompuesto como capa externa, con el fin de inhibir la proliferación de bacterias y otros microorganismos en la superficie del envase. Esta disposición contribuye a prolongar la vida útil del producto, asegurando una barrera eficaz tanto contra la oxidación como contra la contaminación bacteriana.

La dispersión d-PVA_{TA-NP} se electroestiró sobre el nanocompuesto posicionando la película sobre el rodillo colector, como se describió en la sección 2.3.1. Un esquema del proceso de fabricación del material bicapa se muestra en la Figura 2.7.

La adhesión entre las capas se optimizó mediante un proceso de termoprensado, sin la necesidad de adhesivos adicionales. Las capas se sometieron a un calentamiento a 130 °C durante 5 min en una prensa hidráulica (Fig. 2.8) sin aplicar presión. Luego, se aplicaron 5 Ton de presión durante 5 min, y finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente sin liberar la presión de la prensa (Estévez-Areco y col., 2020).

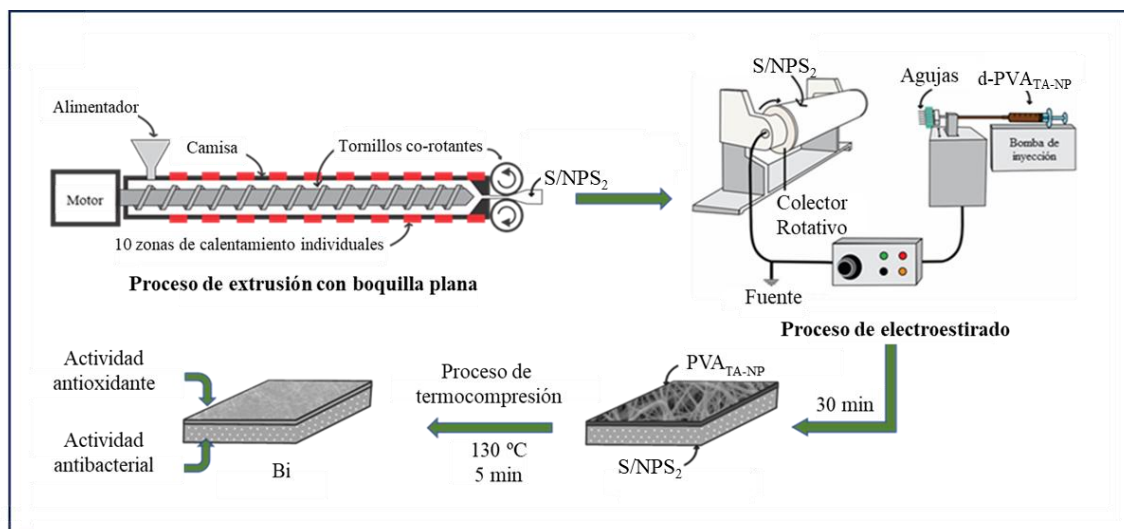


Figura 2.7. Esquema del proceso de fabricación del material bicapa.



Figura 2.8. Prensa hidráulica utilizada.

2.4.2. Caracterización

2.4.2.1. Morfología

A diferencia del microscopio utilizado para el estudio FE-SEM, en este caso se utilizó un equipo Zeiss SUPRA 40 (Alemania) y la técnica descrita en la sección 2.1.1.2.a. Se investigó, adicionalmente, las características de las películas antes y después del proceso de termoprensado, y se realizó el estudio del diámetro de las fibras mediante el programa ImageJ.

Asimismo, se estudió la morfología de ambos lados del material bicapa usando Microscopía de

Fuerza Atómica (AFM, Nanosurf FlexAFM adaptado con un cantilever Nanosurf Dyn190Al y una sonda de silicio estándar, Liestal, Suiza). Las imágenes de AFM en modo tapping se obtuvieron con una fuerza constante de 48 N/m y una frecuencia de resonancia de 190 kHz.

2.4.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para el análisis de los grupos funcionales presentes en el bicapa, se registraron espectros en ambas caras del material. Las condiciones experimentales fueron las descritas en la sección 2.1.1.2.b.

2.4.2.3. Análisis termogravimétrico

Se obtuvieron las curvas de TGA utilizando el equipo y las mismas condiciones experimentales descritas en la sección 2.1.1.2.c.

2.4.2.4. Estructura cristalina

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron empleando el equipo y las condiciones experimentales previamente descritas en la sección 2.1.1.2.d sobre cada capa por separado y sobre cada lado del bicapa.

2.4.2.5. Susceptibilidad al agua

La susceptibilidad al agua del material bicapa se evaluó mediante la medición del contenido de humedad, la solubilidad en agua, la permeabilidad al vapor de agua y ángulo de contacto. Estos parámetros se determinaron siguiendo los procedimientos descritos en las secciones 2.2.3.5.

2.4.2.6. Opacidad

Con el fin de estudiar la capacidad para bloqueo o absorción de luz, se midió la opacidad de cada capa y de cada lado del bicapa utilizando el equipo y método descritos en la sección 2.2.3.6.

2.4.2.7. Tensión uniaxial

Las propiedades mecánicas se analizaron a través de ensayos de tensión uniaxial, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.3.7.

Por otro lado, el módulo del material bicapa (Bi) se estudió por medio una estrategia de composición para un material bicapa (Fig. 2.10), ilustrado el material antes y después del proceso de termoprensado. Inicialmente, el material consta de una capa de S/NPS₂ y una capa más delgada de PVA_{TA-NP} (Fig. 2.10A). Tras el termoprensado, el S/NPS₂ llena los vacíos entre las nanofibras de PVA_{TA-NP}, dando lugar a la formación de un compuesto denominado C (Fig. 2.10B). En función de este fenómeno, se determinaron el espesor (e) del compuesto C y el módulo de Young (E) tanto de C como del material bicapa, utilizando la estrategia basada en la regla de mezclas para materiales laminados en condiciones de isodeformación (Ec. 2.13 - 2.15). En este análisis, los subíndices C, n, m y b corresponden el compuesto formado, S/NPS₂, PVA_{TA-NP} y Bi después del termoprensado, respectivamente (Taherzadeh-Fard y col., 2023).

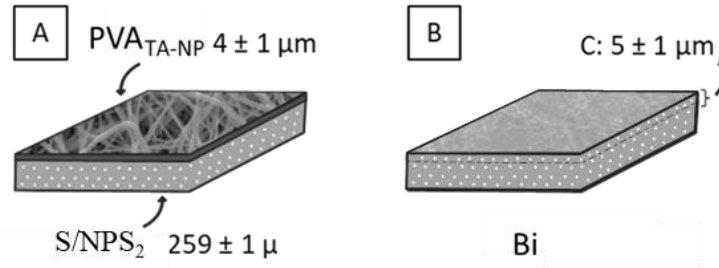


Figura 2.10. Esquema del material bicapa A) antes y B) después del proceso de termoprensado.

$$e_C = e_m + (e_b - e_n) \quad (2.13)$$

$$E_C = E_n \frac{e_b - e_n}{e_C} - E_m \frac{e_m}{e_C} \quad (2.14)$$

$$E_b = E_C \frac{e_C}{e_b} + E_n \frac{(e_b - e_C)}{e_C} \quad (2.15)$$

2.4.2.8. Desintegración en compost

Los ensayos de desintegración se llevaron a cabo conforme a la metodología previamente descrita

en la sección 2.2.3.10.

2.4.2.9. Contenido total de polifenoles y actividad antioxidante

Se evaluó el contenido de polifenoles y la actividad antioxidante de la capa conteniendo los polifenoles de té negro sin la presencia de la capa de almidón con NPS. Para ello, se procedió con una extracción, donde un mallado de 50 mg se sumergió en etanol (50 mL, 70% v/v) y se sometió a reflujo a 50 °C. Después de un periodo de 3 h cuando el material bicapa se solubilizó por completo en la solución, se extrajo una muestra y se determinó CTP y la actividad antioxidante (sección 2.3.2.2.f).

2.4.2.10. Migración de Zn^{2+} entre capas

Se investigó la migración de Zn^{2+} desde la capa extrudida, pasando por el mallado, hacia un simulante alimenticio lipofílico (D1, etanol 50% v/v) y aceite de oliva de acuerdo con Estévez-Areco y col. (2020). Los datos obtenidos se compararon con la migración desde el nanocompuesto de almidón en contacto directo con dichos simulantes (sección 2.2.3.12). La Figura 2.11 presenta una ilustración del experimento realizado para medir la migración de Zn^{2+} directamente desde la cara del mallado.

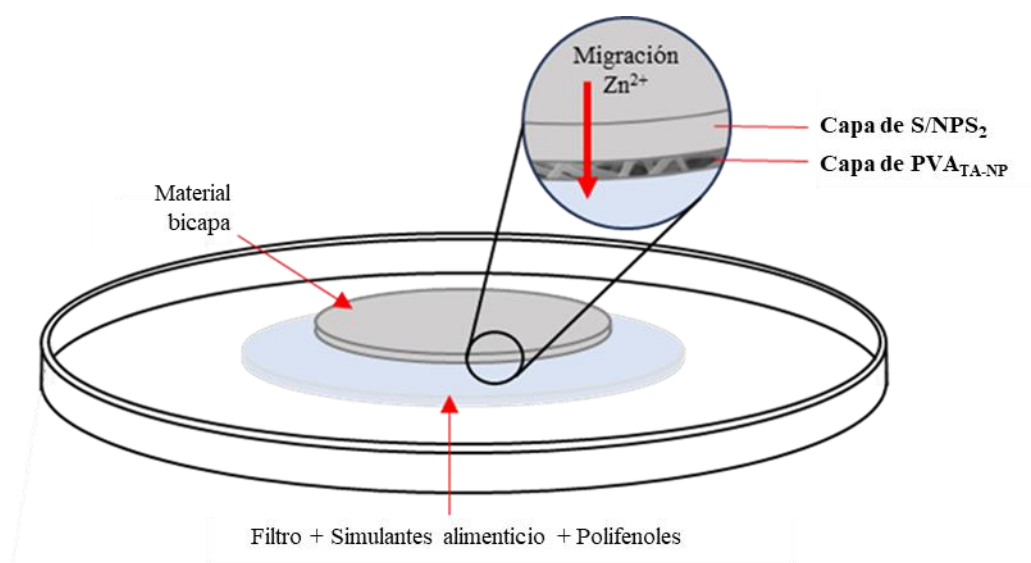


Figura 2.11. Ilustración del experimento de migración de Zn^{2+} a través de las capas y la migración directa de polifenoles en los materiales bicapa. El simulante alimenticio se

dispuso en un filtro de nylon impregnado con el líquido simulante.

2.5. Análisis de datos

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$), seguido de la prueba post-hoc de Tukey para evaluar los datos. Los resultados de todos los parámetros estudiados se presentaron como el promedio de las mediciones junto con su desviación estándar correspondiente.

2.6. Referencias

ASTM International. (2002). ASTM D 882-02: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Retrieved from http://petro-pack.com/wp-content/uploads/ASTM-D882_2010_513100089384.pdf (Accessed: April 2023).

ASTM International. (2000). ASTM E96-00: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM International, West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/E0096-00>.

Barathi, S., Ramalingam, S., Krishnasamy, G., & Lee, J. (2024). Exploring the biomedical frontiers of plant-derived nanoparticles: Synthesis and biological reactions. *Pharmaceutics*, 16(7), 923. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16070923>.

Bhebhe, M., Füller, T. N., Chipurura, B., & Muchuweti, M. (2015). Effect of solvent type on total phenolic content and free radical scavenging activity of black tea and herbal infusions. *Food Analytical Methods*, 10(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0270-z>.

Bourmaud, A., Åkesson, D., Beaugrand, J., Le Duigou, A., Skrifvars, M., & Baley, C. (2016). Recycling of L-Poly-(lactide)-Poly-(butylene-succinate)-flax biocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 128, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.018>.

Bruni, G. P., dos Santos Acunha, T., de Oliveira, J. P., Martins Fonseca, L., da Silva, F. T., Martins Guimarães, V., & da Rosa Zavareze, E. (2020). Electrospun protein fibers loaded with yerba mate extract for bioactive release in food packaging. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(8), 3341–3350. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10366>.

Ceballos, R. L., Ochoa-Yepes, O., Goyanes, S., & Famá, L. (2020). Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. *Carbohydrate Polymers*, 244, 116495.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116495>.

Cimadoro, J., Ribba, L., Ledesma, S., & Goyanes, S. (2018). Electrospun mats: From white to transparent with a drop. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303(10), 1800237.

Cleetus, C. M., Primo, F. A., Fregoso, G., Raveendran, N. L., Noveron, J. C., Spencer, C. T., Ramana, C. V., & Joddar, B. (2020). Alginate hydrogels with embedded ZnO nanoparticles for wound healing therapy. *International Journal of Nanomedicine*, 15, 5097–5111. <https://doi.org/10.2147/IJN.S255937>.

Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (R. A. Meyers, Ed.), pp. 10815–10837. John Wiley & Sons, Chichester, UK.

Crank, J. (1975). Infinite and semi-infinite media. In *The Mathematics of Diffusion* (2nd ed., pp. 32–40). Clarendon Press, Oxford, UK.

Estévez-Areco, S., Guz, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2020). Active bilayer films based on cassava starch incorporating ZnO nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract. *Food Hydrocolloids*, 108, 106054. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106054>.

González-Seligra, P., Guz, L., Ochoa-Yepes, O., Goyanes, S., & Famá, L. (2017). Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. *LWT - Food Science and Technology*, 84, 520–528. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.027>.

Heydari-Majd, M., Ghanbarzadeh, B., Shahidi-Noghabi, M., Najafi, M. A., Adun, P., & Ostadrahimid, A. (2019). Kinetic release study of zinc from polylactic acid based nanocomposite into food simulants. *Polymer Testing*, 76, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.03.040>.

Iacovone, C., Yulita, F., Cerini, D., Peña, D., Candal, R., Goyanes, S., Pietrasanta, L. I., Guz, L., & Famá, L. (2023). Effect of TiO₂ nanoparticles and extrusion process on the physicochemical properties of biodegradable and active cassava starch nanocomposites. *Polymers*, 15, 535. <https://doi.org/10.3390/polym15030535>.

Iacovone, C., Guz, L., & Famá, L. (2024). Sustainable innovations in food packaging: Antioxidant basil-enriched cassava starch films with UV protection and enhanced water and mechanical resistance. *Food Packaging and Shelf Life*, 45, 101324.

<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101324>.

Manimegalai, P., Selvam, K., Loganathan, S., Kirubakaran, D., Shivakumar, M. S., Govindasamy, M., Rajaji, U., & Bahajaj, A. A. A. (2024). Green synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using aqueous leaf extract of *Hardwickia binata*: Their characterizations and biological applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 12559–12574.

<https://doi.org/10.1007/s13399-023-04583-3>.

Müller, L., Zanghelini, G., Laroque, D. A., Laurindo, J. B., Valencia, G. A., da Costa, C., & Carciofi, B. A. M. (2022). Cold atmospheric plasma for producing antibacterial bilayer films of LLDPE/cassava starch added with ZnO-nanoparticles. *Food Packaging and Shelf Life*, 34, 100988.

<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100988>.

Ritger, P. L., & Peppas, N. A. (1987). A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-Fickian release from non-swelling devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release*, 5, 23–36. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(87\)90034-4](https://doi.org/10.1016/0168-3659(87)90034-4).

Shaheen, T. I., Salem, M. F., Nassar, M. A., & El-Salmawi, K. M. (2023). Antimicrobial and antioxidant performance of ZnO nanoparticles loaded onto cellulose nanofibers for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 247, 125904.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125904>.

Street, E., Lake, C., & Koester, D. (2014). *JIS Z 2801:2010 - Antimicrobial products: Test for antimicrobial activity and efficacy*. Japanese Standards Association. Disponible en: <https://www.jsa.or.jp>.

Taherzadeh-Fard, A., Cornejo, A., Jiménez, S., & Barbu, L. G. (2023). A rule of mixtures approach for delamination damage analysis in composite materials. *Composites Science and Technology*, 242, 110160. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110160>.

Torasso, N., Picón, D., Vega Baudrit, J. R., Cervený, S., & Goyanes, S. (2022). Bio-inspired membranes for adsorption of arsenic via immobilized L-Cysteine in highly hydrophilic electrospun nanofibers. *Chemical Engineering Research and Design*, 185, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.042>.

Van Boekel, M. A. J. S. (2008). Kinetic modeling of food quality: A critical review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7(2), 144–158. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2007.00036.x>.

Yadav, A., Prasad, V., Kathe, A. A., Raj, S., Yadav, D., Sundaramoorthy, C., & Vigneshwaran, N. (2006). Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 29(6), 641–645. <https://doi.org/10.1007/s12034-006-0001-2>.

CAPÍTULO 3: PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE MANDIOCA CON NPS OBTENIDAS POR EXTRUSIÓN DE BOQUILLA PLANA SEGUIDA DE CALANDRADO

Resumen

En este capítulo se evaluó el efecto sobre las propiedades fisicoquímicas y actividad antimicrobiana de las nanopartículas de óxido de zinc antes y después de recubrir las con almidón de mandioca (NP y NPS, respectivamente). Asimismo, se analizó el impacto de la incorporación de diferentes concentraciones de NPS (0; 0,5; 1; 2 y 5% p/p de almidón) sobre las propiedades de nanocompuestos a base de almidón procesados mediante la técnica de extrusión de boquilla plana seguida de calandrado. Los materiales con 2 y 5% p/p de NPS resultaron los más prometedores para su futura aplicación en un material bicapa por su relevante respuesta mecánica y de susceptibilidad al agua e inhibición del crecimiento de *Escherichia Coli*. En particular, el nanocompuesto conteniendo 2% p/p de NPS mostró una más rápida desintegración en compost y presentó nanopartículas distribuidas en forma más homogénea en la matriz de almidón que la película nanocompuesta con 5% p/p de NPS.

3.1. Introducción

El desarrollo de bioplásticos versátiles con propiedades deseadas ha permitido avances significativos en materiales de envases biodegradables y compostables, reduciendo el impacto ambiental del desecho producido por los plásticos. En este contexto, el almidón se posiciona como un material biodegradable, con ventajas como su bajo costo y translucidez, lo que lo convierte en una alternativa atractiva frente a los plásticos convencionales (García y col., 2015). Sin embargo, los materiales biodegradables pueden presentar deficiencias en sus propiedades mecánicas y susceptibilidad al agua, lo que limita su efectividad en aplicaciones específicas. Por esta razón, la incorporación de nanopartículas inorgánicas, como las provenientes de óxido de zinc (NP), se ha explorado como una estrategia para mejorar las características de estos bioplásticos y además otorgarle un carácter antimicrobiano (Delavari y col., 2022; Nagpal y col., 2025). Estas nanopartículas presentan propiedades antibacterianas y son GRAS para envases alimentarios (FDA 2017 y 2019). Sin embargo, su uso extensivo puede generar toxicidad debido a la acumulación de Zn^{2+} en el ambiente, afectando comunidades microbianas, lo que ha llevado a

establecer límites regulatorios en su deposición (Nafchi y col., 2013). En las concentraciones permitidas, las nanopartículas de ZnO ofrecen beneficios para envases activos al inhibir ciertos microorganismos y mejorar las propiedades fisicoquímicas de las películas de almidón (Baraketi y col., 2024; Guz y col., 2017; Nagpal y col., 2025). A pesar de los avances en la síntesis de nanopartículas y en las aplicaciones de nanomateriales, aún existe un vacío en la literatura científica en cuanto a la incorporación de este tipo de nanopartículas en matrices de almidón para mejorar su compatibilidad, utilizando métodos de síntesis ecológicos.

En este trabajo se plantea sintetizar nanopartículas de ZnO de manera ecológica utilizando un recubrimiento del mismo polímero que el empleado en la matriz (almidón de mandioca) para mejorar su compatibilidad, y evaluar el efecto de la incorporación de diferentes concentraciones de estas nanocargas en las propiedades de películas nanocompuestas de almidón de mandioca obtenidas por extrusión de boquilla plana seguida de calandrado.

En este contexto, se busca producir materiales biodegradables y accesibles económicamente, con potencial de industrialización y capacidad para extender la vida útil de los alimentos.

3.2. Metodología

3.2.1. Materiales

Todos los reactivos y componentes empleados para la fabricación de las nanopartículas y de los nanocompuestos, se comercializan en Argentina: almidón de mandioca, glicerol, sorbitol, ácido cítrico, monoestearato de glicerilo e hidrosulfito de sodio, nitrato de zinc e hidróxido de sodio.

El procedimiento de síntesis verde realizado para la obtención de las nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con almidón (NPS) y para la preparación de las nanopartículas sin recubrir (NP) se describen en el Capítulo 2, sección 2.1.1.1.

Por otro lado, se obtuvieron películas de almidón de mandioca (S) y nanocompuestos conteniendo nanopartículas de zinc recubiertas con almidón en diferentes concentraciones (% p/p de almidón): S/NPS_{0.5} (0,5% p/p), S/NPS₁ (1% p/p), S/NPS₂ (2% p/p) y S/NPS₅ (5% p/p), siguiendo la metodología descrita en la sección 2.2.1 y 2.2.2. Para estos materiales se empleó glicerol (25% p/p), sorbitol (20% p/p), agua destilada (20% p/p), ácido cítrico (2% p/p), hipofosfito de sodio (1% p/p) y monoestearato de glicerilo (1% p/p).

Las nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con almidón de mandioca fueron caracterizadas

para evaluar su morfología, composición química, estabilidad térmica y estructura cristalina. La morfología de las nanopartículas se analizó mediante FE-SEM y BFTEM, lo que permitió observar en detalle su forma y tamaño. La composición química fue determinada por FTIR-ATR, en el rango de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, proporcionando información sobre los grupos funcionales presentes. Además, se realizó un análisis termogravimétrico entre 40 y 800 °C para estudiar la estabilidad térmica de las nanopartículas, y la estructura cristalina se evaluó mediante difracción de rayos X, abarcando un rango de 5° a 60° de 2θ para evaluar la estructura cristalina.

Las películas de los nanocompuestos de almidón con nanopartículas de óxido de zinc se caracterizaron utilizando FE-SEM para investigar su morfología. También se evaluó su susceptibilidad al agua, estructura cristalina mediante difracción de rayos X en el rango de 5° a 50° de 2θ y su composición química mediante FTIR-ATR entre 4000 cm^{-1} y 650 cm^{-1} . La estabilidad térmica de las películas fue evaluada por análisis termogravimétrico entre 40 y 800 °C, se midió su resistencia mecánica mediante pruebas de tensión uniaxial, y la desintegración en compost comercial. Adicionalmente, se estudiaron las propiedades funcionales de los nanocompuestos, como su protección contra radiación UV y la migración de zinc en simulantes de alimentos.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con almidón (NPS)

3.3.1.1. Contenido de almidón

El contenido de almidón de NPS se evaluó a partir de la pérdida de masa de las nanopartículas calcinadas respecto de las recubiertas, resultando $(30 \pm 4)\%$ p/p.

3.3.1.2. Morfología

En la Figura 3.1 se presentan las imágenes obtenidas mediante BFTEM para las NPS donde se identificaron morfologías características de nanopartículas de óxido de zinc incluyendo formas de coliflor (Fig. 3.1A) y esféricas (Fig. 3.1B). La morfología predominante resultó ser la esférica, que es consistente con la literatura (Suramwar y col., 2012; Nipane y col., 2013). En particular, el ejemplo de nanopartícula esférica de la Figura 3.1B presentó un diámetro de alrededor de 213 nm. No fue posible realizar un estudio estadístico del tamaño de las nanopartículas mediante esta

técnica debido a la insuficiencia de imágenes obtenidas. La ampliación de la Figura 3.1A reveló las franjas de red del patrón de difracción correspondiente al grupo de planos atómicos, lo que demuestra que las nanopartículas son estructuras uniformes, es decir, altamente cristalinas (Wahab y col., 2008). Además, la distancia entre dos planos adyacentes resultó $(0,53 \pm 0,05)$ nm, indicando que las nanopartículas son monocristales de ZnO. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos por Wahab y col. (2008), quienes atribuyeron esta distancia entre planos a la fase hexagonal wurtzita. Los patrones de difracción de electrones (SAED) reportados en la Figura 3.1C, muestran un conjunto de anillos correspondientes a los planos de Bragg: (100), (002), (101), (102), (110) y (103), lo que puede ser indexado como hexagonal (Siva y col., 2020). Estos planos presentaron picos característicos según el estándar JCPDS (36-1451), reafirmando la identificación de la fase hexagonal wurtzita (Siva y col., 2020; Vijayakumar y col., 2018; Singh y col., 2011).

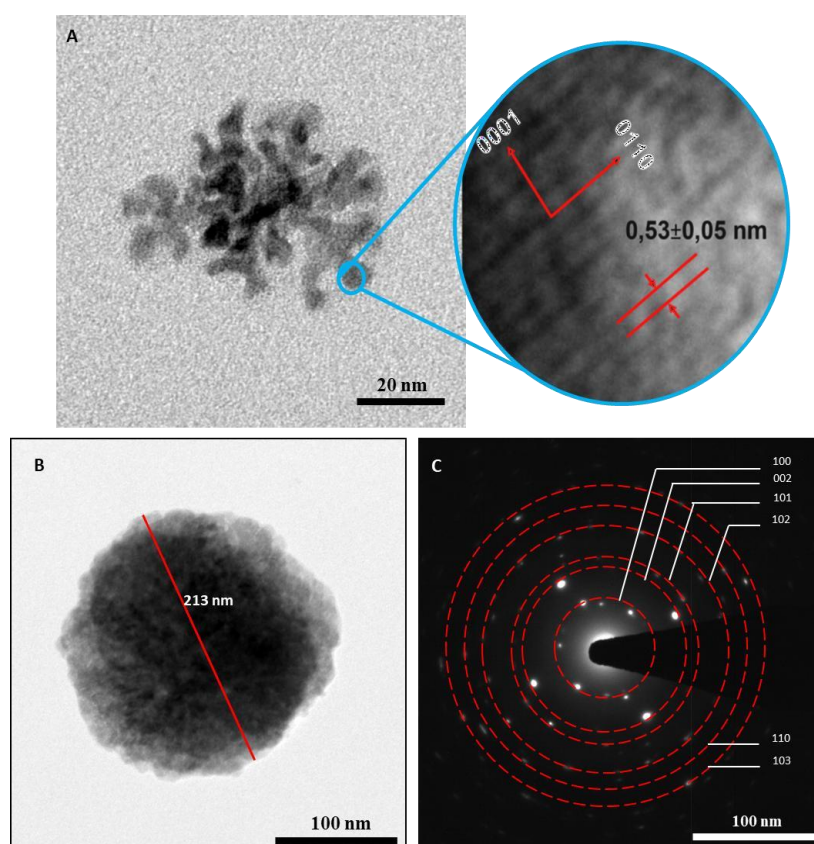


Figura 3.1. Imágenes BFTEM de (A) NPS con forma de coliflor con una ampliación de las franjas de red del patrón de difracción, (B) ejemplo de NPS con forma esférica, y (C) patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) donde se encuentran indicados los planos de difracción de Bragg correspondientes.

Para complementar la caracterización morfológica de las nanopartículas, se realizó un análisis de las micrografías FE-SEM. Los resultados confirmaron lo observado en el BFTEM, una morfología predominantemente esférica en las NPS (Srujana y col., 2022; El-Belely y col., 2021), con diámetro (210 ± 59) nm (Fig. 3.2A). También se observaron estructuras aisladas con forma de varillas y coliflor, cuyos tamaños varían entre 60 y 130 nm. Estudios previos mostraron que síntesis similares conducían a diámetros de partículas de ~ 40 nm (Lang y col., 2013; Goswami y col., 2018). El mayor tamaño observado para las NPS de este trabajo, puede atribuirse a la agregación de múltiples núcleos o semillas recubiertas con almidón (Tagliapietra y col., 2021). De acuerdo con la literatura, el uso de un medio alcalino ($\text{pH} > 7$) puede influir en la gelatinización del almidón afectando la formación y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas; una gelatinización más rápida podría conducir a la aglomeración de partículas (Malumba y col., 2022; Lee y col., 2021). El análisis de las nanopartículas sin recubrimiento reveló predominantemente formas esféricas con un diámetro (142 ± 29) nm (Figura 3.2B). El menor tamaño concuerda con lo esperado considerando que durante la síntesis verde, el almidón recubre las nanopartículas de zinc (Yadav y col., 2006). En este contexto, al evaluar la diferencia entre el diámetro de las NPS y el de las NP, se observó una variación de alrededor de 32%, siendo consistente con el porcentaje de almidón obtenido luego de la calcinación de las NPS.

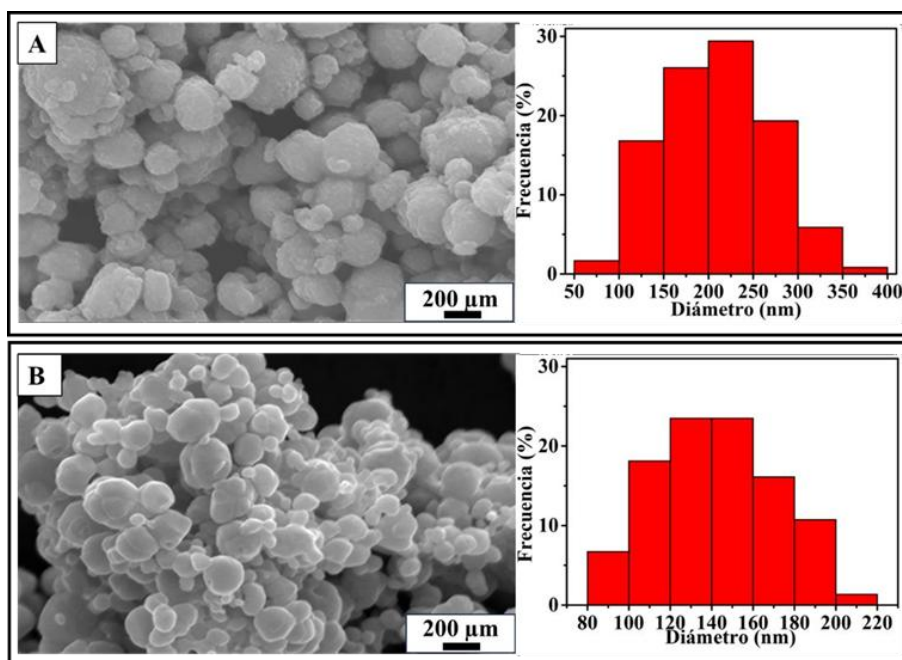


Figura 3.2. Micrografías FE-SEM tomadas a 100kX, e histogramas de la distribución de tamaños de (A) NPS y (B) NP.

3.3.1.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

El espectro FTIR-ATR de las NPS y NP (Fig. 3.3) exhibieron bandas en ~ 1441 y 845 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento y a la vibración de deformación del enlace Zn–O, respectivamente (Fakhari y col., 2019; Zhai y col., 2022). En las nanopartículas recubiertas, se observaron las típicas bandas del almidón de mandioca (Zhu y col., 2021; Serrano y col., 2022): en $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, asociada al estiramiento de grupos hidroxilo (–OH), un doble pico en 2923 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} , atribuible al estiramiento asimétrico y simétrico de grupos alquilo (–C–H), respectivamente, a 1650 cm^{-1} , relacionada con la absorción de moléculas de agua (Song y col., 2022). Además, en NPS se observaron señales en 1148 cm^{-1} y 1077 cm^{-1} asociada al estiramiento de los enlaces C–O y C–C, respectivamente. Finalmente, el doble pico observado a 1011 cm^{-1} y 998 cm^{-1} se asocia con la flexión de los enlaces C–O y C–O–H (Adamu y col., 2017). La banda del almidón no permite observar claramente las de NPS en las nanopartículas sintetizadas.

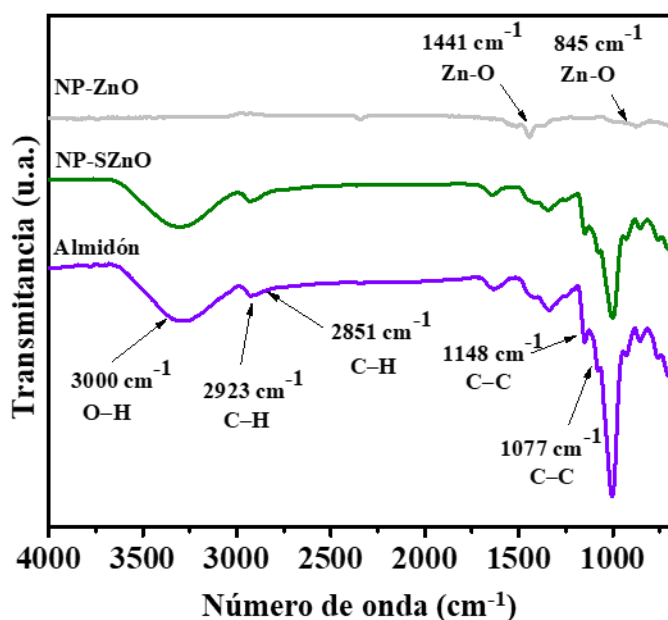


Figura 3.3. Espectro FTIR-ATR de las NP, NPS y del almidón de mandioca.

3.3.1.4. Análisis termogravimétrico

Para evaluar la estabilidad térmica y los procesos de degradación térmica de las nanopartículas de zinc, se realizaron ensayos termogravimétricos de las NPS y NP (Fig. 3.4). Las nanopartículas sin recubrir no mostraron procesos de degradación térmica hasta los 850 °C estudiados, como era esperado, debido a que estas nanopartículas presentan temperatura de degradación en alrededor de 1950 °C (American Science Society, 2023). Dicha temperatura no fue posible de evaluar por las condiciones del equipo. Contrariamente, la curva termogravimétrica de las NPS mostró una leve pérdida de masa en la zona de degradación del almidón (240 – 350 °C) coincidiendo con la región de la temperatura de degradación de almidón, confirmando su presencia.

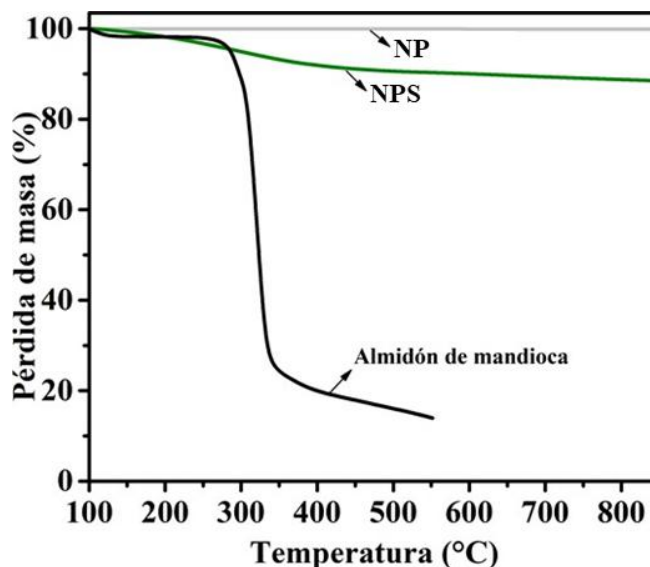


Figura 3.4. Curvas de pérdida de masa obtenidas del análisis termogravimétrico (TGA) de las NP, NPS y de almidón de mandioca.

3.3.1.5. Estructura cristalina

En la Figura 3.5 se puede observar los patrones de difracción por rayos X de NPS y NP que muestran picos en alrededor de (2θ) : 32°, 34,5°, 36,4° y 47,7°, correspondientes a Zn^{2+} , de acuerdo con los datos estandarizados por el JCPDS-36-1451. La presencia de estos picos confirmó la alta pureza de las nanopartículas de zinc obtenidas luego de la síntesis verde (Yadav y col., 2006). Los picos estrechos y muy agudos en las señales de NP sugirieron una estructura altamente cristalina, con una fracción cristalina $CR = (99,9 \pm 0,1)\%$, y del tipo wurtzita hexagonal de las nanopartículas,

como fue evidenciado en las imágenes BFTEM. Los picos más anchos en el patrón de NPS indicaron una menor cristalinidad ($CR = (72,4 \pm 0,5)\%$). La marcada cristalinidad de las nanopartículas no permitió observar claramente los picos de difracción de rayos X del almidón (Lin y col., 2020); sin embargo, se observó una tendencia de incremento en los valores de 2θ por debajo de 10° . Los resultados de los patrones de difracción son consistentes con las observaciones reportadas por Yadav y col. (2006) y Morales y col. (2015) en nanopartículas sintetizadas.

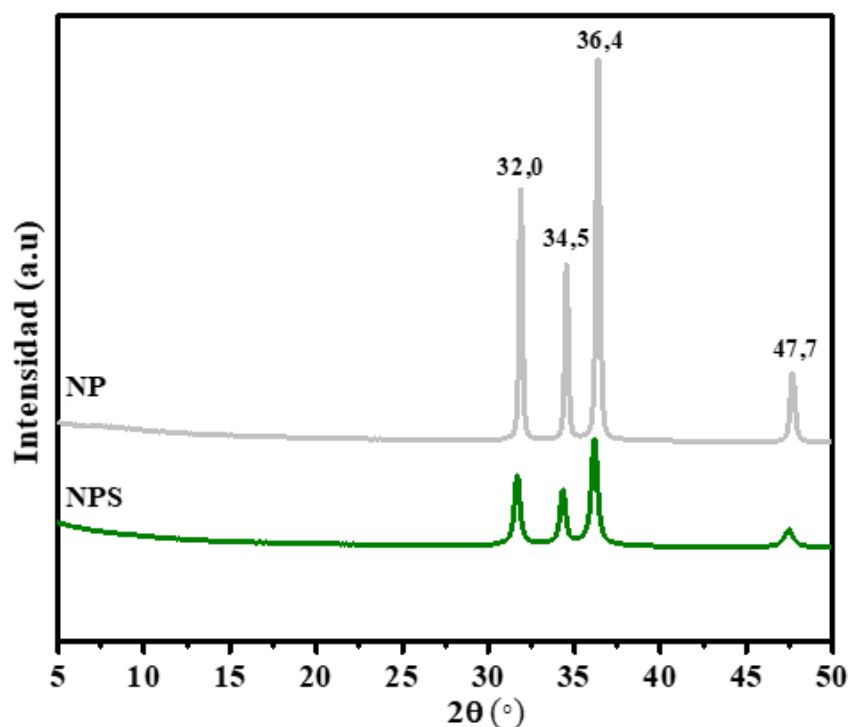


Figura 3.5. Patrones de difracción de rayos X de NP y NPS.

3.3.1.6. Protección al UV

Se analizó el impacto del recubrimiento con almidón de mandioca en la capacidad de protección UV de las nanopartículas de óxido de zinc. Los espectros presentados en la Figura 3.6 evidencian que las NPS, así como NP, exhibieron propiedades de protección frente a la radiación ultravioleta (UV) entre 200 y 400 nm (Baraketi y col., 2024; Yadav y col., 2006). Estudios similares como el de Ma y col. (2016), observaron la eficacia del recubrimiento de óxidos metálicos con polímeros naturales en la protección contra la radiación ultravioleta (UV).

En particular, estos resultados indican que la capacidad de protección UV de las nanopartículas permanece intacta tras el recubrimiento, ya que continúan ofreciendo protección frente a las

radiaciones UV-A (320-400 nm), UV-B (280-320 nm) y UV-C (200-280 nm). Esta característica refuerza el potencial de NPS como agentes efectivos para la protección UV (Yu y col., 2023).

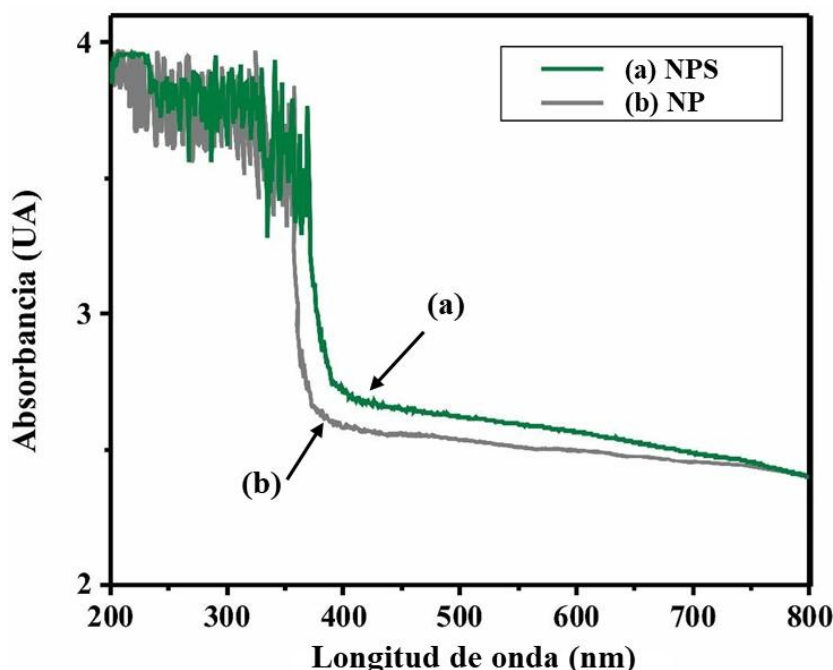


Figura 3.6. Espectro UV-Vis de NPS y NP desde 200 hasta 900 nm.

3.3.1.7. Actividad antimicrobiana

Los resultados obtenidos de la actividad antimicrobiana frente a *E. Coli* muestran que tanto NPS como NP lograron una disminución en el recuento de unidades formadoras de colonias (UFC) a lo largo del tiempo de incubación, alcanzando una reducción completa a las 24 h de estudio (Tabla 3.2). Sin embargo, las nanopartículas recubiertas mostraron una acción antimicrobiana más rápida a las 3 h de incubación respecto de las no recubiertas, indicando que el almidón podría interaccionar de manera más efectiva con la bacteria *E. Coli*. Estos resultados sugieren que el recubrimiento obtenido en las nanopartículas no afecta la actividad antibacteriana.

Estudios previos han demostrado la eficacia de nanopartículas de óxido de zinc frente a diversos tipos de bacterias (Tao y col., 2023; Kim y col., 2020). En particular, Kim y col. (2020) y Ma y col. (2016) señalaron que estas nanopartículas, tanto en su forma recubierta como no recubierta con almidón, actúan como agentes antimicrobianos eficaces frente a bacterias Gram positivas, Gram negativas y hongos, lo que las convierte en componentes clave para sistemas de envasado con funciones activas.

Tabla 3.2. Resultados de la actividad antibacteriana de las nanopartículas recubiertas (NPS) y sin recubrir (NP).

Tiempo de incubación (h)	Control de <i>E. Coli</i> $\times 10^6$	NPS $\times 10^6$ (UFC/ml)	NP $\times 10^6$ (UFC/ml)
0	$173 \pm 24^{a,1}$	$3,0 \pm 0,5^{a,2}$	$4 \pm 1^{a,2}$
3	$250 \pm 5^{b,1}$	$4,0 \pm 0,5^{a,2}$	$1,5 \pm 0,2^{b,3}$
24	250 ± 5^b	No se observa	No se observa

^{a-c, 1-3} Diferentes letras en la misma columna y diferentes números en la misma fila, representan diferencias significativas entre los resultados ($P < 0,05$).

3.3.2. Nanocompuestos de almidón con NPS

3.3.2.1. Morfología

La imagen FE-SEM de la superficie de fractura criogénica de la matriz de almidón muestra una morfología de tipo rugosa, sin grietas ni agujeros (Fig. 3.7A), acorde con los estudios realizados previamente por el grupo del LPMC en este tipo de películas (Ceballos y col., 2021; González-Seligra y col., 2022).

La incorporación de NPS en la matriz de almidón provocó un cambio en la morfología de los nanocompuestos, resultando en superficies más lisas (Fig. 3.7B-D). Este comportamiento fue más evidente con el uso de concentraciones mayores a 1% p/p de nanocarga (Fig. 3.7C-D). Las películas S/NPS_{0,5}, S/NPS₁ y S/NPS₂ presentaron nanopartículas distribuidas en forma homogénea en la matriz de almidón y algunos aglomerados. Jiang y col. (2023) afirman que, aunque se logre una dispersión homogénea, la naturaleza intrínseca de las nanopartículas de zinc tiende a favorecer la formación de aglomerados. Esto ocurre debido a su alta energía superficial; y sin un agente dispersante suficientemente fuerte, tienden a aglomerarse debido a interacciones de Van der Waals y/o puentes de hidrógeno.

En la película S/NPS₅ se observaron algunas grietas, agujeros y nanopartículas parcialmente ancladas en la matriz, así como separación de fases (Fig. 3.7E-G). Tymczewska y col. (2022) adjudican la separación de fases a las aglomeraciones posibles de las nanocargas que conlleva a la propagación de grietas.

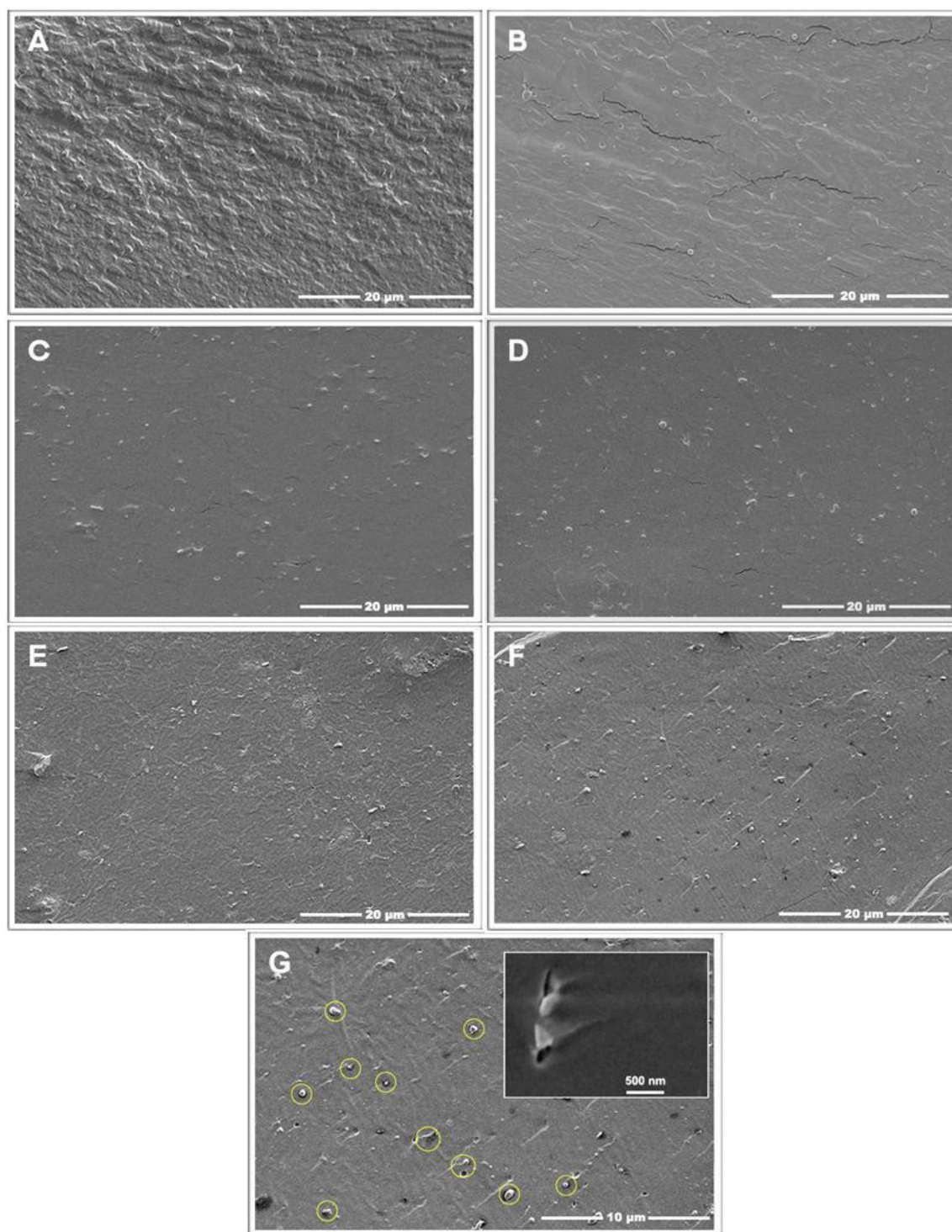


Figura 3.7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) de la superficie de fractura criogénica de A) S, B) S/NPS_{0.5}, C) S/NPS₁, D) S/NPS₂, y E-G) S/NPS₅.

A partir de lo expuesto, resulta fundamental evaluar el posible equilibrio entre una dispersión homogénea y la formación de aglomerados de las NPS, con el objetivo de optimizar la resistencia mecánica, estabilidad térmica y la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos, propiedades esenciales para sus potenciales aplicaciones (Arifin y col., 2023; Hu y col., 2019; Godbillot y col., 2006).

3.3.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Las curvas FTIR-ATR de todos los materiales (Fig. 3.8) mostraron las típicas bandas observadas en películas a base de almidón termoplástico (Ceballos y col., 2021; Zhu y col., 2021; Serrano y col., 2022; Fakhari y col., 2019; Zhai y col., 2022) debido a la fuerte presencia del almidón (Fig. 3.3). La ausencia de nuevas bandas en los nanocompuestos sugiere que la interacción entre el almidón y las nanopartículas es de naturaleza física, sin evidencia de formación de nuevos enlaces covalentes durante el proceso de extrusión de boquilla plana seguido de calandrado (Zhu y col., 2021).

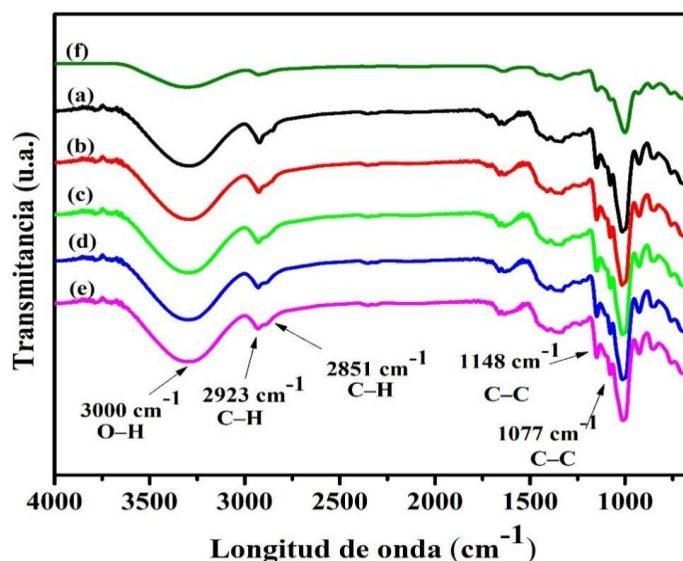


Figura 3.8. Curvas de FTIR-ATR) de de a) S, b) S/NPS_{0.5}, c) S/NPS₁, d) S/NPS₂, e) S/NPS₅ y f) NPS.

3.3.2.3. Análisis termogravimétrico

Los termogramas de todos los materiales evaluados presentan tres procesos de degradación térmica

(Figura 3.9): uno, hasta alrededor de 150 °C donde se produce la evaporación del agua, otro entre 150-240 °C, debido a la degradación de la fase rica en plastificantes, y el último entre 240-350 °C, proveniente de la descomposición de la fase rica en almidón (Santana y col., 2024).

Los nanocompuestos exhiben un comportamiento térmico similar al de la matriz de almidón. Sin embargo, en la primera etapa, el agregado de 1 a 5% p/p de NPS conduce a una leve disminución en la pérdida de masa respecto de S, siendo más marcado en el caso de S/NPS₅. Esto sugiere que la película con la mayor concentración de nanopartículas podría presentar el menor contenido de humedad ya que el agua es el principal componente que se evapora a este rango de temperatura (Mekonnen y col., 2024).

La incorporación de NPS también mostró una disminución en la pérdida de masa durante el proceso de degradación térmica de la fase rica en plastificante. Esto sugiere que las nanopartículas también interactúan con el glicerol y/o sorbitol, dificultando la degradación de los plastificantes (García y col., 2009). La adición de NPS condujo a leves mejoras en la estabilidad térmica de las películas. Este efecto fue más evidente en el caso de S/NPS₅ debido a que a mayor concentración de carga presenta más contenido de almidón en superficie, pudiendo generar mayores interacciones. Resultados similares fueron reportados por Estévez-Areco y col. (2018), Ceballos y col. (2021) y Arifin y col. (2022) quienes observaron aumentos de la estabilidad térmica de nanocompuestos conteniendo diferentes tipos de cargas sintetizadas. Los autores concluyen con la idea de que las nanopartículas no solo interactúan con la matriz de almidón, sino también con los plastificantes empleados, dificultando su degradación.

Al incorporar un 5% p/p de nanopartículas, la temperatura de descomposición del almidón T_d aumentó alrededor de 9 °C respecto de la de S (Tabla 3.3). Esto posiblemente se deba a las interacciones demostradas entre la matriz polimérica y la nanocarga recubierta. Kanmani y col. (2014) estudiaron el efecto de la incorporación de NP sintetizadas en diferentes matrices poliméricas y observaron un incremento en la estabilidad térmica debido a la alta compatibilidad de las nanopartículas con las diferentes matrices utilizadas (Kanmani y col., 2014). Las nanopartículas tienen una alta energía superficial debido a su gran densidad (Alias y col., 2022) y poseen un gran número de grupos hidroxilos que pueden formar puentes de hidrógeno con la matriz.

Entre 500 y 850 °C se observó una marcada pérdida de masa para S/NPS₂ y S/NPS₅. Esto podría deberse a la mayor disponibilidad de oxígeno proveniente del recubrimiento de almidón sobre las nanopartículas. Estos nanocompuestos presentan mayor contenido de NPS, lo que implica una

mayor cantidad de recubrimiento presente en la muestra, junto con una mayor cantidad de oxígeno disponible para reaccionar con el carbono presente en la matriz, conduciendo a la formación de CO_2 y generando una mayor pérdida de masa en comparación con la matriz (Zhu y col., 2018).

El fenómeno de interacción entre el recubrimiento de las nanopartículas de zinc y la matriz de almidón es muy prometedor para lograr mejoras en otras propiedades del material, como se expondrá más adelante.

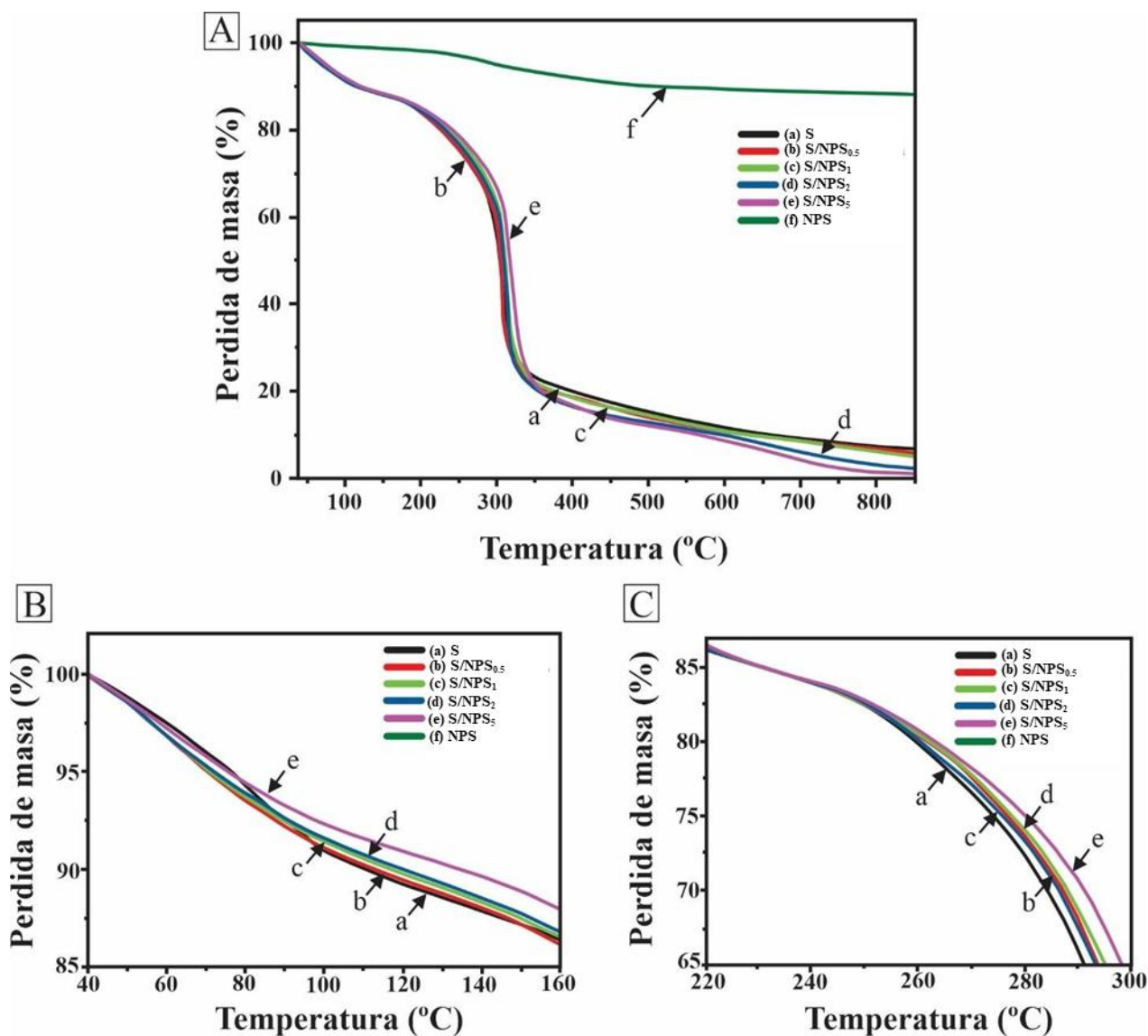


Figura 3.9. Curvas de pérdida de masa obtenidas del análisis termogravimétrico (TGA) de: a) S, b) S/NPS_{0.5}, c) S/NPS₁, d) S/NPS₂, e) S/NPS₅ y f) NPS. A) De 40 a 850 °C, B) de 40 a 160 °C y C) de 220 a 300 °C.

3.3.2.4. Estructura cristalina

El análisis por DRX de las películas (Figura 3.10) mostraron una la presencia de una estructura semicristalina, con picos principales de difracción 2θ a $17,3^\circ$ y $22,7^\circ$ relacionados con la estructura de tipo B, y a $13,1^\circ$ y 20° correspondientes a la estructura de tipo Vh (González-Seligra y col., 2022; Street y col., 2014).

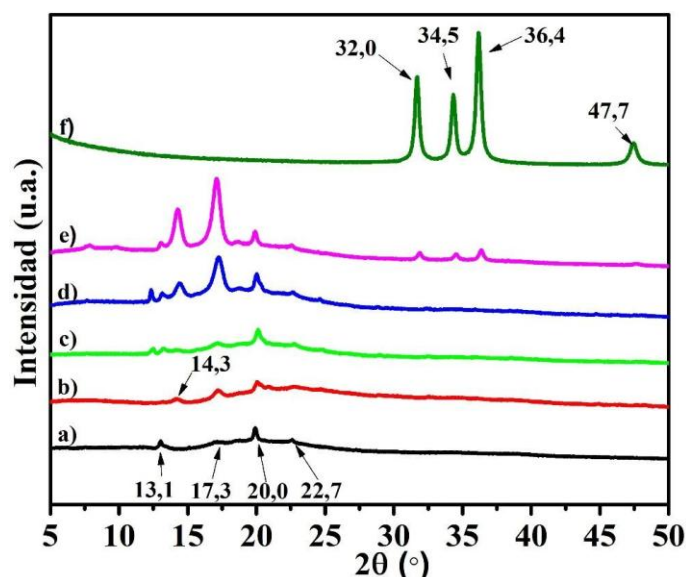


Figura 3.10. Patrones de difracción de rayos X de: a) S, b) S/NPS_{0,5}, c) S/NPS₁, d) S/NPS₂, e) S/NPS₅ y f) NPS (incorporada a modo comparativo).

La incorporación de NPS condujo al aumento en la intensidad del pico a $17,3^\circ$ y a la aparición de un nuevo pico a $14,3^\circ$, ambos asociados con una estructura de tipo B que se intensifican a medida que aumenta la concentración de la nanopartícula. Para S/NPS₂ y S/NPS₅, aparecen otros picos a $7,5^\circ$ (estructura de tipo B) y a $32,0^\circ$, $34,5^\circ$, $36,4^\circ$ y $47,7^\circ$ (provenientes de las NPS), denotando el efecto de la incorporación de las nanopartículas. Esto condujo a un aumento en la fracción cristalina de los nanocompuestos con el incremento en la concentración de NPS (Tabla 3.3). De acuerdo con la literatura, las nanopartículas podrían estar actuando como centro de nucleación en la matriz de almidón. Estos centros facilitan y aceleran el proceso de cristalización, ya que proporcionan superficies sobre las cuales las moléculas pueden organizarse y formar estructuras cristalinas, mejorando así las propiedades del material (Morales y col., 2015; Guz y col., 2017).

3.3.2.5. Susceptibilidad al agua

Los nanocompuestos mostraron un leve incremento en la permeabilidad al vapor de agua (WVP) en relación con S (Tabla 3.3), contrariamente a lo esperado. Este comportamiento podría deberse a un doble efecto. Por un lado, las NPS típicamente generan un camino tortuoso que dificultan la transferencia de vapor de agua a través de la película, provocando disminuciones en WVP (Ochoa-Yepes y col., 2018; Street y col., 2014; Zhai y col., 2022). Sin embargo, los huecos y fisuras observados en las micrografías SEM del nanocompuesto de 5% p/p de NPS (Fig. 3.7E-G), provocan un aumento en la difusión de vapor de agua a través del material (Cheng y col., 2022). Finalmente, las heterogeneidades contribuyen negativamente en este parámetro de susceptibilidad al agua (Hu y col., 2019).

La incorporación de nanocargas en concentraciones mayores o igual a 1% p/p, condujo a una leve disminución en el contenido de humedad (MC) de los nanocompuestos (Tabla 3.3). Este comportamiento podría atribuirse a la disminución en la cantidad de grupos OH libres debido a la formación de enlaces de puentes de hidrógeno entre la nanocarga y los componentes de la matriz (Ahmad y col., 2021; Nafchi y col., 2012), como fue discutido a partir de los resultados de TGA (sección 3.3.2.3).

Con respecto a la solubilidad en agua (WS), la naturaleza hidrofóbica de las nanopartículas de óxido de zinc condujo a una disminución significativa en WS de los nanocompuestos, siendo de alrededor de un 40% menor para S/NPS₅ respecto de S (Kanmani y col., 2014).

Por otro lado, la incorporación de NPS aumentó significativamente los valores del ángulo de contacto empleando una gota de agua (θ_A), alcanzando los 80° con el uso del 5% p/p de nanocarga (Tabla 3.3). Este comportamiento se atribuye a la posible formación de interacciones a través de puentes de hidrógeno entre las NPS y la matriz, previamente discutidos a partir de los resultados de TGA, que conducen a una disminución en la disponibilidad de grupos OH en la superficie de las películas y, por ende, a una reducción en su carácter hidrofílico (Guz y col., 2017).

Tabla 3.3. Resultados obtenidos de la temperatura de degradación (T_d), fracción cristalina (CR), permeabilidad al vapor de agua (WVP), contenido de humedad (MC), solubilidad en agua (WS) y ángulo de contacto (θ_A) de las películas.

Película	T_d (°C) (± 1)	WVP $\times 10^{-9}$ ($\text{g m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	MC (%)	WS (%)	θ_A (°)	CR (%)
S	310 ^a	$1,6 \pm 0,1^a$	$26,2 \pm 0,4^a$	41 ± 2^a	42 ± 1^a	$9,3 \pm 0,2^a$
S/NPS _{0,5}	309 ^a	$1,9 \pm 0,1^b$	$25,3 \pm 0,6^a$	35 ± 2^b	$44 \pm 1^{a,b}$	$11,8 \pm 0,3^b$
S/NPS ₁	308 ^a	$2,4 \pm 0,3^c$	$23,8 \pm 0,4^b$	$34 \pm 2^{b,c}$	46 ± 2^b	$12,4 \pm 0,5^b$
S/NPS ₂	308 ^a	$3,1 \pm 0,3^d$	$23,6 \pm 1,0^{b,c}$	$32 \pm 3^{b,c,d}$	52 ± 3^c	$49,6 \pm 0,8^c$
S/NPS ₅	319 ^b	$2,8 \pm 0,4^{c,d}$	$21,6 \pm 1,4^c$	26 ± 3^d	80 ± 4^d	$56,0 \pm 0,9^d$

^{a-c} Letras diferentes en la misma columna representan diferencias significativas ($P < 0,05$).

3.3.2.6. Tensión uniaxial

Para analizar el efecto de la incorporación de NPS en la matriz de almidón de mandioca, se evaluó el comportamiento del módulo de Young (E), la deformación a rotura (ϵ_b), la tensión de rotura (σ_b) y la tenacidad tensil (T), tomados de las curvas de tensión-deformación. La Tabla 3.4 muestra aumentos significativos en los valores de E, σ_b y T en los materiales con el incremento en la concentración de nanopartículas. Estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura para nanocompuestos conteniendo nanopartículas de óxido de zinc (Babapour y col., 2021; Mirjalili y col., 2017; Shi y col., 2014), donde se destaca que el aumento en E y σ_b está relacionado con las propiedades de las nanopartículas y su efecto en la matriz.

La deformación a rotura (ϵ_b) de los nanocompuestos sólo se vio afectada con el agregado de 2% p/p y 5% p/p de NPS, resultando disminuciones inferiores al 20%. Este comportamiento puede relacionarse con la morfología de los nanocompuestos con mayor concentración de carga (Fig. 3.7D-G), que mostró aglomerados y nanopartículas parcialmente ancladas en el caso del NPS₅ que favorecen la propagación de fisuras tempranas durante los ensayos de tracción (Bernal, 2015). Kumar y col. (2011) observaron un comportamiento similar en ϵ_b de nanocompuestos de agar conteniendo NP. Sin embargo, los autores demostraron que los nanocompuestos con 4% p/p de

nanopartículas, mostraban deformación a rotura menores al 35%. En esta tesis, todos los materiales alcanzaron deformaciones superiores al 35%, resultando muy prometedores para su empleo como recubrimiento de alimentos.

Tabla 3.4. Módulo de Young (E), deformación a rotura (ϵ_b), tensión de rotura (σ_b) y tenacidad tensil (T) de las películas.

Película	E (Mpa)	ϵ_b (%) [± 3]	σ_b (MPa)	T (MJ m⁻³)
S	3,3 $\pm$ 0,2 ^a	48 ^a	0,51 $\pm$ 0,02 ^a	0,16 $\pm$ 0,01 ^a
S/NPS _{0.5}	5,7 $\pm$ 0,3 ^b	47 ^a	0,80 $\pm$ 0,03 ^b	0,25 $\pm$ 0,01 ^b
S/NPS ₁	8,9 $\pm$ 0,4 ^c	43 ^{a,b}	1,08 $\pm$ 0,03 ^c	0,31 $\pm$ 0,02 ^c
S/NPS ₂	12,1 $\pm$ 0,6 ^d	40 ^b	1,41 $\pm$ 0,04 ^{d,e}	0,36 $\pm$ 0,02 ^d
S/NPS ₅	12,3 $\pm$ 0,7 ^d	38 ^b	1,50 $\pm$ 0,05 ^{d,e}	0,39 $\pm$ 0,02 ^d

^{a-e} Letras diferentes en la misma columna representan diferencias no significativas (P < 0,05).

3.3.2.7. Protección al UV

Con el fin de evaluar la influencia de las NPS en las propiedades de barrera de los nanocompuestos, se realizaron ensayos de espectroscopía UV-Vis (Fig. 3.11). La incorporación de la nanocarga condujo a aumentos en la absorbancia en todo el rango medido. En particular, para NPS₅, se observa la saturación en la señal como en el caso de las nanopartículas. Los resultados sugieren que S/NPS₅ podría ser un excelente agente de protección contra los rayos UV-A, UV-B y UV-C (Yu y col., 2021; Saberi y col., 2022). En estos nanocompuestos se obtuvo un intervalo de la banda de energía prohibida de 3,25 eV, siendo acorde con el valor reportado previamente para nanopartículas de ZnO recubiertas con almidón (Vigneshwaran y col., 2006; Yadav y col., 2006).

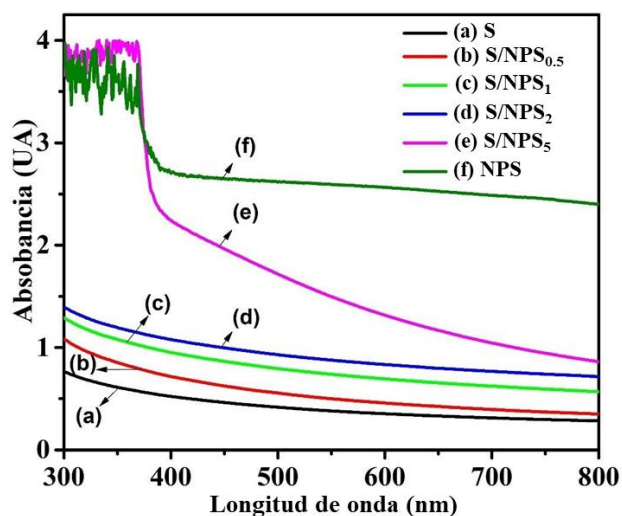


Figura 3.11. Espectros UV-Vis para a) S, b) S/NPS_{0.5}, c) S/NPS₁, d) S/NPS₂, e) S/NPS₅ y f) NPS.

La opacidad de las películas se vio afectada por la incorporación de NPS (Tabla 3.5). El mayor valor de este parámetro se observó en S/NPS₅, esto podría atribuirse al impedimento del paso de la luz UV-Visible por los posibles aglomerados de nanopartículas en dicha película. De manera similar, Delavari y col. (2022) y Jayakumar y col. (2019) asociaron el comportamiento a la presencia de nanopartículas que dispersan y absorben la luz, dificultando su transmisión a través de la película.

Tabla 3.5. Opacidad (OP), control de *E. Coli*, unidades formadoras de colonias (UFC) en la solución de extracción después de 24 h de incubación e índice de actividad antibacteriana (R) de las películas.

Película	OP (UA/mm)	UFC x 10 ⁵ (UFC/mL)	R
S	1,3 ± 0,1 ^a	4600 ± 400 ^a	-
S/NPS _{0.5}	1,6 ± 0,1 ^b	-	-
S/NPS ₁	2,2 ± 0,1 ^c	110 ± 50 ^b	1,7
S/NPS ₂	2,4 ± 0,2 ^c	70 ± 40 ^b	1,9
S/NPS ₅	4,9 ± 0,2 ^d	13 ± 6 ^c	2,6

^{a-d} Letras diferentes en la misma columna representan diferencias significativas (P < 0,05).

3.3.2.8. Desintegración en compost

Se evaluó la apariencia física de las películas luego de ser enterradas en compost vegetal comercial a lo largo de 35 días. Como muestra la Figura 3.12, la adición de hasta un 2% p/p de NPS acelera la degradación de los nanocompuestos. Este comportamiento no ha sido observado en general en la literatura en esta clase de materiales (Oleyaei y col., 2016; Hajizadeh y col., 2020). Iacovone y col. (2022), observaron un comportamiento similar en nanocompuestos de almidón de mandioca con nanopartículas de óxido de titanio. Los autores sugirieron que este hecho podría estar relacionado con el efecto de la desintegración hidrolítica acelerada por las nanopartículas. El agua y los microorganismos podrían dañar la interfaz entre la matriz de almidón y NPS, aumentando la posibilidad de separación. La desintegración más lenta de S/NPS₅ podría deberse a la mayor hidrofobicidad de los compuestos, como se observó a través de la mojabilidad en agua de estos materiales (sección 3.3.2.5). Esto podría retrasar el proceso de descomposición de las cadenas de almidón en unidades más pequeñas o en unidades individuales de glucosa (Imade y col., 2022; Cunniff y col., 1995).

Los resultados de desintegración en compost son muy prometedores ya que todos los nanocompuestos se descomponen prácticamente en el suelo en 35 días. Teniendo en cuenta que el zinc puede ser un contaminante, se determinó la concentración máxima de Zn²⁺ por kg de material que quedaría en suelo luego de la descomposición de los nanocompuestos. Se tomó a modo comparativo la norma canadiense que es la única que muestra condiciones estudiadas (Canadian soil quality guidelines, 2010). La norma indica que es posible contener hasta 250 mg de Zn²⁺/kg de tierra. En este sentido, considerando muestras de 10 µm de espesor (típico de bolsas de plástico), es posible desechar de manera segura películas de 90 cm² del nanocompuesto S/NPS₅ por kg de tierra y alrededor de 225 cm² de S/NPS₂.

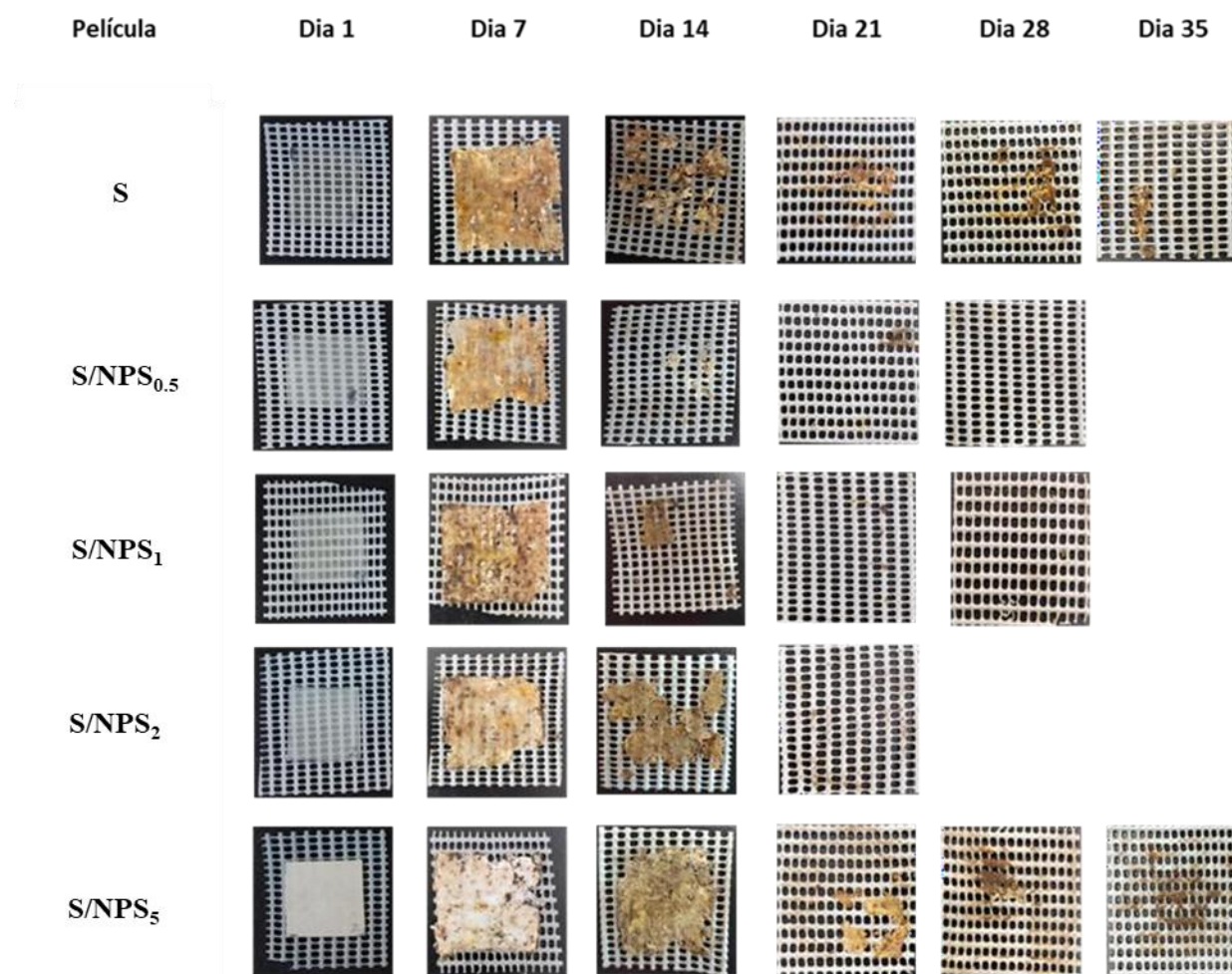


Figura 3.12. Registro fotográfico del ensayo de desintegración en compost.

3.3.2.9. Actividad antimicrobiana

La Tabla 3.5 presenta el conteo de las UFC en los materiales después de 24 h de incubación y el índice de actividad antibacteriana R de las películas, de acuerdo con la norma JIS Z2801 (ASTME-90–09). La incorporación de NPS redujo la concentración microbiana en la superficie de las películas en más de un orden de magnitud. Como era de esperar, a mayor concentración de nanopartículas, mayor actividad antimicrobiana. Según la norma JIS Z 2801, un material se considera antimicrobiano si presenta un valor de R mayor a 2 (ASTME-90–09). Por lo tanto, S/NPS₅ cumple con este criterio y S/NPS₂ muestra una actuación fuerte como agente bactericida. Estos resultados están alineados con trabajos previos que informaron sobre la actividad antimicrobiana de nanopartículas de óxido de zinc en películas de almidón (Street y col., 2014; Guz y col., 2017).

3.3.2.10. Migración de Zn^{2+}

Se realizaron pruebas de migración de las NPS a las 24, 48 y 72 h en el simulante de alimentos D1. La Tabla 3.6 muestra las concentraciones de Zn^{+2} que migraron a los diferentes tiempos de exposición. No se observó zinc en las muestras con concentraciones de hasta 2% p/p de nanopartículas en las primeras 24 h. Los resultados obtenidos a las 48 h mostraron migración de zinc en todas las películas evaluadas. En cuanto a la prueba de 72 h, las concentraciones de zinc encontradas en los materiales no mostraron diferencias significativas en comparación con las de 48 h, sugiriendo que la migración alcanza un punto de saturación entre las 24 y las 48 h de incubación, y en el caso de S/NPS₅ dentro de las primeras 24 h.

Tabla 3.6. Resultados del análisis de migración de Zn^{2+} a las 24, 48 y 72 h en el simulante de alimentos D1.

Tiempo (h)	S/NPS _{0.5} (% de Zn^{+2})	S/NPS ₁ (% de Zn^{+2})	S/NPS ₂ (% de Zn^{+2})	S/NPS ₅ (% de Zn^{+2})
24	-	-	-	$1,8 \pm 0,1^a$
48	$0,47 \pm 0,01^a$	$0,54 \pm 0,02^a$	$0,58 \pm 0,09^a$	$1,75 \pm 0,12^a$
72	$0,49 \pm 0,01^a$	$0,5 \pm 0,1^a$	$0,60 \pm 0,15^a$	$1,77 \pm 0,03^a$

^a La misma letra en la misma columna indica que no existen diferencias significativas ($p < 0,05$).

3.4. Conclusiones parciales

Las nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con almidón, obtenidas mediante un método de síntesis verde, mostró una concentración de ZnO de alrededor de 70% y aproximadamente 30% del polisacárido. Las nanopartículas recubiertas mostraron ser monocristales de ZnO con forma predominante esférica de diámetro medio del orden de los 200 nm, y conservaron la capacidad de protección UV y la actividad antibacteriana de las nanopartículas sin recubrir.

La presencia de almidón en las nanopartículas recubiertas condujo a una significativa compatibilidad de las NPS con la matriz de almidón favoreciendo su adhesión. Este efecto fue determinante en la morfología, actividad antimicrobiana y propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos de almidón obtenidos por extrusión de boquilla plana seguida de calandrado. Los nanocompuestos hasta el 2% p/p de NPS presentaron nanopartículas distribuidas en forma

homogénea en la matriz de almidón y algunos aglomerados, mientras que el uso de 5% p/p de NPS condujo a una morfología con algunos huecos, nanopartículas parcialmente ancladas a la matriz y con separación de fases. Las NPS actuaron como agente de refuerzo, incrementando los valores del módulo de Young (entre 70% y 270%), la tensión de rotura (60 - 200%), la tenacidad tensil (60 - 150%) y la cristalinidad (30 - 290%) de los nanocompuestos.

Los parámetros relacionados con la susceptibilidad al agua no presentaron mejoras con la incorporación de las nanocargas, con excepción de la mojabilidad de la superficie frente al agua en los nanocompuestos con 2 y 5% p/p de NPS, quienes mostraron aumentos del ángulo de contacto de alrededor de 25% y 90%, respectivamente, indicando una reducción de la hidrofiliidad típica de los materiales basados en almidón. Además, estos dos nanocompuestos exhibieron actividad antimicrobiana frente a *E. Coli*. La mayor concentración de NPS confirmó protección contra radiación UV-A y UV-B e incrementó la estabilidad térmica de las películas. Sin embargo, a diferencia del resto de los nanocompuestos, este material no logró desintegrarse completamente a los 35 días de ensayo.

Las mejoras significativas en las propiedades de los nanocompuestos de almidón de mandioca, con 2% y 5% p/p de NPS resultaron los más prometedores para su empleo como envases activos y biodegradables en la industria alimentaria. Sin embargo, las películas conteniendo el 2% p/p NPS mostraron nanopartículas homogéneamente distribuidas y bien adheridas a la matriz, conservando una excelente respuesta mecánica y de barrera al vapor de agua, reduciendo el tiempo de desintegración en compost en comparación con el material con 5% p/p de NPS.

3.5. Referencias

Adamu, A. D., Jikan, S. S., Talip, B. H. A., Badarulzaman, N. A., & Yahaya, S. (2017). Effect of glycerol on the properties of tapioca starch film. *Materials Science Forum*, 888, 239–243. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.888.239>.

Ahmad, A. A., & Mhd Sarbon, N. (2021). A comparative study: Physical, mechanical and antibacterial properties of bio-composite gelatin films as influenced by chitosan and zinc oxide nanoparticles incorporation. *Food Bioscience*, 43, 101250. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101250>.

Alias, N. H., Mahat, M. M., Ariffin, M. A. I., & Ismail, H. (2022). Emerging materials and technologies of multi-layer film for food packaging application: A review. *Food Control*, 136,

108875. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.108875>.

Arifin, H. R., Djali, M., Nurhadi, B., Azlin-Hasim, S., Masruchin, N., Vania, P. A., & Hilmi, A. (2022). Corn Starch-Based Bionanocomposite Film Reinforced With ZnO Nanoparticles and Different Types of Plasticizers. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 6, 886219. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2022.886219>.

Arifin, H. R., Mauliani, Z. A., Harlina, P. W., Subroto, E., Nissa, R. C., & Nawaz, A. (2023). Characteristics of nanocomposite film based on elephant foot-yam starch (*Amorphophallus paeoniifolius*) with different nanocrystalline cellulose concentration. *International Journal of Food Properties*, 26(2), 3512–3530. <https://doi.org/10.1080/10942912.2023.2286897>.

Babapour, H., Jalali, H., & Mohammadi Nafchi, A. (2021). The synergistic effects of zinc oxide nanoparticles and fennel essential oil on physicochemical, mechanical, and antibacterial properties of potato starch films. *Food Science & Nutrition*, 9(7), 3893–3905. <https://doi.org/10.1002/fsn3.2371>.

Baraketi, S., & Khwaldia, K. (2024). Nanoparticles from agri-food by-products: Green technology synthesis and application in food packaging. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 49, 100953. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100953>.

Ceballos, R. L., von Bilderling, C., Guz, L., Bernal, C., & Famá, L. (2021). Effect of greenly synthesized silver nanoparticles on the properties of active starch films obtained by extrusion and Compression molding. *Carbohydrate Polymers*, 261, 117871. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117871>.

Chen, M., Yan, X., Cheng, M., Zhao, P., Wang, Y., Zhang, R., Wang, X., Wang, J., & Chen, M. (2022). Preparation, characterization and application of poly(lactic acid)/corn starch/eucalyptus leaf essential oil microencapsulated active bilayer degradable film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 195, 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.023>.

Cunniff, P., & Jee, M. (1995). *Official Methods of Analysis of AOAC International (16th ed.)*. *Trends in Food Science & Technology*, 6(11), 382. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(00\)89171-2](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(00)89171-2).

Delavari, M. M., & Stiharu, I. (2022). Preparing and characterizing novel biodegradable starch/PVA-based films with nano-sized zinc-oxide particles for wound-dressing applications.

Applied Sciences, 12(8), 4001. <https://doi.org/10.3390/app12084001>.

El-Belely, E. F., Farag, M. M. S., Said, H. A., Amin, A. S., Azab, E., Gobouri, A. A., & Fouda, A. (2021). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) using *Arthrospira platensis* (Class: Cyanophyceae) and evaluation of their biomedical activities. *Nanomaterials*, 11(1), 95. <https://doi.org/10.3390/nano11010095>.

Estévez-Areco, S., Guz, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2018). Release kinetics of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) polyphenols from polyvinyl alcohol (PVA) electrospun nanofibers in several food simulants. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.08.006>.

Fakhari, S., Jamzad, M., & Kabiri Fard, H. (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A comparison. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(1), 19–24. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925>.

US Food and Drug Administration. (2017). FDA cite: 21CFR176.170. US Food and Drug Administration. (2019). FDA cite: 21CFR182.20.

García, N. L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S. (2009). Effect of starch nanocrystals on the properties of starch-based nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(3), 169–177. <https://doi.org/10.1002/mame.200800354>.

García, N. L., Famá, L., D'Accorso, N. B., & Goyanes, S. (2015). Biodegradable starch nanocomposites. In *Eco-friendly Polymer Nanocomposites* (pp. 17–77). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16766-4_2.

Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Rogé, B., & Mathlouthi, M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, 96(3), 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.054>.

González-Seligra, P., Goyanes, S., & Famá, L. (2021). Effect of the incorporation of rich-amylopectin starch nano/micro particles on the physicochemical properties of starch-based nanocomposites developed by flat-die extrusion. *Starch - Stärke*, 74(1-2), 2100080. <https://doi.org/10.1002/star.202100080>.

Goswami, M., Adhikary, N. C., & Bhattacharjee, S. (2018). Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation

method. *Optik*, 158, 1006–1015. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.174>.

Guz, L., Famá, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2017). Size effect of ZnO nanorods on physicochemical properties of plasticized starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1611–1619. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.041>.

Guz, L., Famá, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2017). Size effect of ZnO nanorods on physicochemical properties of plasticized starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1611–1619. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.041>.

Hajizadeh, H., Peighambardoust, S. J., Peighambardoust, S. H., & Peressini, D. (2020). Physical, mechanical, and antibacterial characteristics of bio-nanocomposite films loaded with propolis for food packaging applications. *Journal of Food Science*, 85(4), 1193–1202. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15337>.

Hu, X., Jia, X., Zhi, C., Jin, Z., & Miao, M. (2019). Improving the properties of starch-based antimicrobial composite films using ZnO-chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 210, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.043>.

Iacovone, C., Yulita, F., Cerini, D., Peña, D., Candal, R., Goyanes, S., Pietrasanta, L. I., Guz, L., & Famá, L. (2023). Effect of TiO₂ nanoparticles and extrusion process on the physicochemical properties of biodegradable and active cassava starch nanocomposites. *Polymers*, 15(535). <https://doi.org/10.3390/polym15030535>.

Imade, E. E., Ajiboye, T. O., Fadiji, A. E., Onwudiwe, D. C., & Babalola, O. O. (2022). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using plantain peel extracts and the evaluation of their antibacterial activity. *Scientific African*, 16, e01152. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01152>.

Jayakumar, A., Heera, K. V., Sumi, T. S., Joseph, M., Mathew, S., Praveen, G., Nair, I. C., & Radhakrishnan, E. K. (2019). Starch-PVA composite films with zinc-oxide nanoparticles and phytochemicals as intelligent pH sensing wraps for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.018>.

Jiang, Z., Liu, B., Yu, L., Tong, Y., Yan, M., Zhang, R., Han, W., Hao, Y., Shangguan, L., Zhang, S., & Li, W. (2023). Research progresses in preparation methods and applications of zinc oxide nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 956, 170316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170316>.

- Kanmani, P., & Rhim, J.-W. (2014). Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 106, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.007>.
- Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Sadeghi, K., Thanakkasaranee, S., & Seo, J. (2020). Preparation and characterization of positively surface charged zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens. *Microbial Pathogenesis*, 149, 104290. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104290>.
- Kumar, S., Boro, J. C., Ray, D., Mukherjee, A., & Dutta, J. (2019). Bionanocomposite films of agar incorporated with ZnO nanoparticles as an active packaging material for shelf life extension of green grape. *Heliyon*, 5(6), e01867. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01867>.
- Lang, J., Han, Q., Li, X., Xu, S., Yang, J., Yang, L., Yan, Y., Li, X., Sui, Y., Liu, X., Cao, J., & Wang, J. (2013). Effect of annealing temperature on the energy transfer in Eu-doped ZnO nanoparticles by chemical precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 4542–4548. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1346-4>.
- Lee, S.-J., Zhang, C., Lim, S.-T., & Park, E. Y. (2021). Effect of combination of dry heating and glucose addition on pasting and gelling behavior of starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 1302–1308. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.081>.
- Lin, R.-H., Fan, Y.-Y., Liu, T., Yang, H., Ma, L.-J., Huang, X.-J., & Liu, Y. (2020). Structural characterization of controlled decrystallization of cassava starch. *Starch - Stärke*, 72, 1900049. <https://doi.org/10.1002/star.201900049>.
- Ma, J., Zhu, W., Tian, Y., Zhang, H., Gao, Y., Liang, X., & Liu, X. (2016). Preparation of zinc oxide-starch nanocomposite and its application on coating. *Nanoscale Research Letters*, 11, 200. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1404-y>.
- Malumba, P., Delatte, S., Doran, L., & Blecker, C. (2022). The effect of annealing under acid or alkaline environment on the physicochemical and functional properties of wheat starch. *Food Hydrocolloids*, 125, 107452. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107452>.
- Mekonnen, A. T., & Alemu, D. (2024). Development and characterization of flaxseed mucilage and elastin/collagen-based biofilms for food packaging applications. *Heliyon*, 10(1), e11336621. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.11336621>.

- Mirjalili, F., & Yassini Ardekani, A. (2017). Preparation and characterization of starch film accompanied with ZnO nanoparticles. *Journal of Food Process Engineering*, 40(4), e12561. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12561>.
- Morales, N. J., Candal, R., Famá, L., Goyanes, S., & Rubiolo, G. H. (2015). Improving the physical properties of starch using a new kind of water dispersible nano-hybrid reinforcement. *Carbohydrate Polymers*, 127, 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.071>.
- Mohammadi Nafchi, A., Alias, A. K., Mahmud, S., & Robal, M. (2012). Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Journal of Food Engineering*, 113(4), 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.017>.
- Nafchi, A. M., Nassiri, R., Sheibani, S., Ariffin, F., & Karim, A. A. (2013). Preparation and characterization of bionanocomposite films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Carbohydrate Polymers*, 96(1), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.055>.
- Nagpal, M., Mittal, A., & Vinod. (2025). Application of biosurfactants in the green synthesis of inorganic nanoparticles. *BioNanoScience*, 15, 1. <https://doi.org/10.1007/s12668-024-01015-3>.
- Nipane, S. V., Korake, P. V., & Gokavi, G. S. (2015). Graphene-zinc oxide nanorod nanocomposite as photocatalyst for enhanced degradation of dyes under UV light irradiation. *Ceramics International*, 41, 4549–4557. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.151>.
- Ochoa-Yepes, O., Medina-Jaramillo, C., Guz, L., & Famá, L. (2018). Biodegradable and edible starch composites with fiber-rich lentil flour to use as food packaging. *Starch - Stärke*, 70(7-8), 1700222. <https://doi.org/10.1002/star.201700222>.
- Oleyaei, S. A., Zahedi, Y., Ghanbarzadeh, B., & Moayedi, A. A. (2016). Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.066>.
- Pinheiro, B. S., Moreira, A. J., Gimenes, L. L. S., Freschi, C. D., & Freschi, G. P. G. (2020). UV photochemical hydride generation using ZnO nanoparticles for arsenic speciation in waters, sediments, and soils samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 331. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08253-6>.

- Saberi Rise, M., Hosseini Ranjbar, A., Noori, H., & Saheb, V. (2022). Synthesis and characterization of ZnO nanorods-Zn₂SiO₄ nanoparticles-PMMA nanocomposites for UV-C protection. *Optical Materials*, 123, 111922. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111922>.
- Santana, R. F., & Bonomo, R. C. F. (2024). Thermal analysis for evaluation of biodegradable films: A review. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 149, 7155–7168. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13339-6>
- Serrano, C., Santos, R., Viegas, C., Sapata, M. M., Galhano dos Santos, R., Condeço, J. A. D., Marques, A. C., & Bordado, J. C. (2022). Edible films to improve quality and shelf life of fresh tortillas. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 27, 100480. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2022.100480>.
- Shi, L.E., Li, Z.H., Zheng, W., Zhao, Y.F., Jin, Y.F., & Tang, Z.-X. (2014). Synthesis, antibacterial activity, antibacterial mechanism and food applications of ZnO nanoparticles: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(2), 173–186. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.865147>.
- Silva, J. B. A., Bretas, R. E. S., Lucas, A. A., Marini, J., da Silva, A. B., Santana, J. S., Pereira, F. V., & Druzian, J. I. (2020). Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of blends poly(butylene adipate-co-terephthalate), thermoplastic starch, and cellulose nanoparticles. *Polymer Engineering & Science*, 60(7), 1482–1493. <https://doi.org/10.1002/pen.25395>.
- Siva, N., Sakthi, D., Ragupathy, S., Arun, V., & Kannadasan, N. (2020). Synthesis, structural, optical and photocatalytic behavior of Sn doped ZnO nanoparticles. *Materials Science & Engineering B*, 253, 114497. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114497>.
- Song, T., Qian, S., Lan, T., Wu, Y., Liu, J., & Zhang, H. (2022). Recent Advances in Bio-Based Smart Active Packaging Materials. *Foods*, 11(15), 2228. <https://doi.org/10.3390/foods11152228>.
- Srujana, S., & Bhagat, D. (2022). Chemical-based synthesis of ZnO nanoparticles and their applications in agriculture. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 7(1), 269–275. <https://doi.org/10.1007/s41204-022-00224-6>.
- Street, E., Lake, C., & Koester, D. (2014). *JIS Z 2801:2010 - Antimicrobial products: Test for antimicrobial activity and efficacy*. Japanese Standards Association. Disponible en: <https://www.jsa.or.jp>.
- Suramwar, N. V., Thakare, S. R., & Khaty, N. T. (2012). Application of nanomaterials as a catalyst

in organic synthesis. *International Journal of Knowledge Engineering*, 3(1), 98–99. <https://www.bioinfo.in/contents.php?id=40>.

Tagliapietra, B. L., de Melo, B. G., Sanches, E. A., Plata-Oviedo, M., Campelo, P. H., & Clerici, M. T. P. S. (2021). From micro to nanoscale: A critical review on the concept, production, characterization, and application of starch nanostructure. *Starch - Stärke*, 73(9-10), 2100079. <https://doi.org/10.1002/star.202100079>.

Tao, L., Vojnits, K., Lam, M. I., Lu, X., Pakpour, S., & Liu, J. (2023). Antibacterial activity of zinc oxide thin films by atomic layer deposition for personal protective equipment applications. *Journal of Materials Science*, 58(24), 10325–10340. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08623-4>.

Tian, J., Paterson, T. E., Zhang, J., Li, Y., Ouyang, H., Ortega Asencio, I., Hatton, P. V., Zhao, Y., & Li, Z. (2023). Enhanced antibacterial ability of electrospun PCL scaffolds incorporating ZnO nanowires. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(19), 14420. <https://doi.org/10.3390/ijms241914420>.

Tymczewska, A., Furtado, B. U., Nowaczyk, J., Hryniewicz, K., & Szydłowska-Czerniak, A. (2022). Functional properties of gelatin/polyvinyl alcohol films containing black cumin cake extract and zinc oxide nanoparticles produced via casting technique. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(5), 2734. <https://doi.org/10.3390/ijms23052734>.

Vijayakumar, S., Mahadevan, S., Arulmozhi, P., Sriram, S., & Praseetha, P. K. (2018). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Atalantia monophylla* leaf extracts: Characterization and antimicrobial analysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 82, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.017>.

Vigneshwaran, N., Kumar, S., Kathe, A. A., Varadarajan, P. V., & Prasad, V. (2006). Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide–soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology*, 17(20), 5087–5095. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/20/008>.

Wahab, R., Kim, Y.-S., & Shin, H.-S. (2008). Synthesis, characterization and effect of pH variation on zinc oxide nanostructures. *Materials Transactions*, 50(8), 2092–2097. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009099>.

Xie, F., Halley, P. J., & Avérous, L. (2012). Rheology to understand and optimize processability, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 37(4), 595–

623. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.002>.

Yadav, A., Prasad, V., Kathe, A. A., Raj, S., Yadav, D., Sundaramoorthy, C., & Vigneshwaran, N. (2006). Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 29(6), 641–645. <https://doi.org/10.1007/s12034-006-0001-2>.

Yu, Y.-C., Hu, M.-H., Zhuang, H.-Z., Phan, T. H. M., Jiang, Y.-S., & Jan, J.-S. (2023). Antibacterial gelatin composite hydrogels comprised of in situ formed zinc oxide nanoparticles. *Polymers*, 15(19), 3978. <https://doi.org/10.3390/polym15193978>.

Zhai, X., Zhou, S., Zhang, R., Wang, W., & Hou, H. (2022). Antimicrobial starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite films loaded with a combination of silver and zinc oxide nanoparticles for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 206, 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.158>.

Zhu, X., He, Q., Hu, Y., Huang, R., Shao, N., & Gao, Y. (2018). A comparative study of structure, thermal degradation, and combustion behavior of starch from different plant sources. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132, 927–935. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7030-4>.

Zhu, J., Gao, W., Wang, B., Kang, X., Liu, P., Cui, B., & Abd El-Aty, A. M. (2021). Preparation and evaluation of starch-based extrusion-blown nanocomposite films incorporated with nano-ZnO and nano-SiO₂. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 1371–1378. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.118>.

CAPÍTULO 4: MALLADOS ELECTROESTIRADOS DE ALCOHOL POLIVINILICO CON POLIFENOLES DE TÉ NEGRO

Resumen

En este capítulo se obtuvieron extractos de polifenoles de té negro (acuoso e hidroalcohólico), los cuales se emplearon para la generación *in situ* de nanopartículas ricas en polifenoles mediante el método de desplazamiento de solventes. Para ello, el extracto hidroalcohólico fue goteado sobre distintas soluciones de PVA, utilizadas como cosolventes: agua, extracto acuoso y extracto acuoso con ácido cítrico. A partir de estos sistemas, se obtuvo una solución y tres dispersiones precursoras destinadas a la fabricación de mallas mediante la técnica de electroestirado. Se evaluó el impacto de los sistemas precursores sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad antioxidante de los mallados desarrollados. Además, se estudió la cinética de liberación de polifenoles en simulantes de alimentos, ajustando los datos experimentales a la ley de difusión de Fick y a los modelos de Peppas y Weibull, lo que permitió determinar la capacidad de los materiales para mantener una liberación sostenida en el tiempo. En particular, el material PVA_{TA-NP} mostró un mayor contenido de polifenoles y una liberación optimizada, destacándose como el más prometedor para su futura aplicación en un material bicapa por presentar mayor contenido de polifenoles y mejor liberación en simulantes de alimentos.

4.1. Introducción

La creciente demanda de calidad y seguridad en los alimentos ha impulsado el desarrollo de envases activos eficientes que ayuden a prolongar su vida útil (Min y col., 2022; Zhang y col., 2023). En este contexto, los materiales activos para envases, formados por nanofibras obtenidas mediante la técnica de electroestirado, representan una alternativa prometedora. Sus principales ventajas incluyen una estructura ultraliviana (Moradinezhad y col., 2023), una alta relación superficie-volumen, flexibilidad, capacidad para encapsular moléculas bioactivas y/o nanopartículas, así como la liberación controlada de compuestos activos (Min y col., 2022; Tavassolli y col., 2024).

Diversos polímeros han sido empleados para el desarrollo de estos materiales, entre los cuales destacan la policaprolactona (PCL), el ácido poliláctico (PLA), el quitosano, la celulosa, el alcohol

polivinílico (PVA), entre otros (Cui y col., 2024, Munteanu y col., 2021). En particular, el PVA ha sido ampliamente utilizado debido a su bajo costo, por su reconocimiento como seguro (GRAS), su biodegradabilidad bajo condiciones específicas y por ser fácilmente electroestirable en agua (Tavassoli y col., 2021; Jebel y col., 2025). Varios estudios han demostrado que la incorporación de diversos compuestos activos en mallados de PVA permite mejorar sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas, además de permitir una liberación controlada de los activos (Munteanu y col., 2021; Sameen y col., 2022) lo que los hace ideales para su aplicación en envases inteligentes y sostenibles. En particular, el uso de polifenoles en estos materiales nanoestructurados inhibe la oxidación de los alimentos al retrasar la proliferación microbiana (Dong y col., 2024). Diversos autores han demostrado su uso e incorporación en nanofibras de PVA, donde una liberación controlada contribuyó a la extensión de la vida útil de los alimentos (Ai y col., 2015; Liu y col., 2021; Hussain y col., 2009). Entre los polifenoles de mayor interés, los presentes en el té negro (*Camellia sinensis*) destacan por su alto poder antioxidante (González-Seligma y col., 2024; Lang y col., 2013). Sin embargo, hasta el momento no se han desarrollado investigaciones sobre su incorporación en mallados de PVA, lo que abre una oportunidad para explorar su potencial en envases activos inteligentes.

En este contexto, este estudio propone generar nanopartículas ricas en polifenoles de té negro *in situ* en diferentes soluciones precursoras de PVA, con el objetivo de maximizar la concentración de polifenoles de té negro de mallados electroestirados con respecto a al mallado donde las nanopartículas fueron generadas *in situ* en una solución de PVA en agua. En una segunda etapa, evaluar el efecto de las nanopartículas sobre las propiedades fisicoquímicas, actividad antioxidante y liberación de los polifenoles en los mallados desarrollados.

4.2. Metodología

4.2.1. Materiales

Todos los componentes para la preparación de los mallados de PVA y de los extractos, descritos en el Capítulo 2, se compraron en Argentina. La solución y dispersiones precursoras para el proceso de electroestirado se prepararon mediante la mezcla de las cantidades especificadas en la Tabla 4.1.

Brevemente, un primer sistema precursor consistió en una solución de PVA en agua (s-PVA_A). El

segundo sistema comprendió una solución de PVA en agua a la que se le goteó extracto hidroalcohólico de té negro (T_E) para generar nanopartículas *in situ* ($d-PVA_{A-NP}$). El tercer sistema se basó en una solución de PVA en extracto acuoso de té negro, sobre la que se goteó extracto hidroalcohólico de la misma fuente ($d-PVA_{TA-NP}$). El cuarto sistema, consiste en una dispersión similar a $d-PVA_{TA-NP}$ con la diferencia del agregado de ácido cítrico en la solución precursora de PVA ($d-PVA_{TA-AC-NP}$).

Tabla 4.1. Composición de la solución de PVA en agua ($s-PVA_A$) y de las dispersiones de nanopartículas generadas *in situ* por medio del goteo de extracto hidroalcohólico sobre una solución de: PVA en agua ($d-PVA_{A-NP}$), PVA en extracto acuoso ($d-PVA_{TA-NP}$) y, PVA y ácido cítrico en extracto acuoso ($d-PVA_{TA-AC-NP}$).

Componente	$s-PVA_A$	$d-PVA_{A-NP}$	$d-PVA_{TA-NP}$	$d-PVA_{TA-AC-NP}$
PVA (% p/p)	12	12	12	12
Agua (% p/p)	88	68	0	0
T_A (% p/p)	0	0	68	68
T_E (% p/p)	0	20	20	20
Ácido cítrico (% p/p)	0	0	0	5

El procedimiento por electroestirado para la obtención de las mallas empleando las soluciones/dispersiones de la Tabla 4. 1 fue descrito en la sección 2.3.1.2. Básicamente, el proceso consistió en la aplicación de un alto voltaje (28 kV) a la solución/dispersión polimérica mediante un equipo de electroestirado en intervalos de tiempo de 8 h, sobre un colector rotativo. El inyector, compuesto por 6 agujas, con un diámetro interno de 0,8 mm, se ubicó a una distancia de 12 cm del colector. La velocidad de inyección se mantuvo constante en 2,5 mL/h. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 ± 2)°C y humedad relativa ambiental (60 ± 3)%.

Los extractos fueron caracterizados de acuerdo al rendimiento de extracción, contenido de polifenoles y actividad antioxidante. Asimismo, los sistemas precursores para electroestirar fueron caracterizados de acuerdo a su conductividad eléctrica, su viscosidad y a su aspecto visual. Por otro lado, todas las mallas obtenidas fueron caracterizadas mediante microscopía FE-SEM para

estudiar la morfología de la superficie, espectroscopia FTIR-ATR entre 4000 cm^{-1} y 650 cm^{-1} y ángulo de contacto en agua. Se midió el espesor de las mallas obtenidas ($(64 \pm 3)\text{ }\mu\text{m}$) y se estimó su solubilidad en agua y el contenido total de polifenoles liberados en simulantes de alimentos y se evaluó la actividad antioxidante mediante UV-Vis entre 200 nm y 1000 nm. Los detalles experimentales fueron descritos en la sección 2.1.2.2.

4.3.Resultados y discusión

4.3.1.Extractos de té negro, solución y dispersiones precursoras

4.3.1.1.Rendimiento de extracción, contenido de polifenoles y actividad antioxidante

Los resultados del rendimiento de extracción de sólidos, la concentración total de polifenoles (CTP), la actividad antioxidante del extracto acuoso (T_A) y del extracto hidroalcohólico (T_E) se muestran en la Tabla 4.2. Se observa que T_E duplicó el rendimiento de extracción de sólidos y aumentó la actividad antioxidante en un orden de magnitud respecto de T_A . Estos resultados son acordes con los reportados por Thakur y col. (2024), Bhebhe y col. (2016) y Paini y col. (2015), quienes obtuvieron extractos de polifenoles de diversas fuentes vegetales utilizando diferentes mezclas de solventes. Los diferentes autores adjudican el aumento en el rendimiento de extracción de polifenoles en la mezcla etanol:agua a la polaridad intermedia que permite la solubilización de una gama más amplia de polifenoles, incluidos aquellos con características menos polares que no se extraen eficientemente con agua (Szopa y col., 2024). La mezcla tiene la capacidad para extraer tanto los polifenoles solubles en alcohol como los solubles en agua, optimizando la recuperación de compuestos activos.

Tabla 4.2. Caracterización de los extractos obtenidos.

Extracto	TA	TE
Rendimiento de la extracción (g/L)	51,2 ± 0,9 ^a	102 ± 1 ^b
CTP (mg GAE/mL)	4,0 ± 0,1 ^a	17,6 ± 0,2 ^b
Actividad antioxidante (μmol/mL)	16 ± 4 ^a	124 ± 4 ^b

^{a,b} Letras distintas en la misma fila indican diferencias significativas (p <0,05).

4.3.1.2. Morfología

La morfología de las nanopartículas formadas en agua y en extracto acuoso luego del goteo de extracto hidroalcohólico se estudió mediante micrografías obtenidas por FE-SEM (Figura 4.1). Si bien los tamaños de las partículas obtenidas mediante esta metodología podrían diferir de los formados en las dispersiones destinadas al electroestirado, debido a la influencia de la viscosidad de la solución sobre la que se deposita el extracto hidroalcohólico, el PVA no fue incluido en la preparación de la muestra, ya que su presencia podría generar recubrimiento sobre la nanopartícula durante el proceso de secado previo a la observación. Las nanopartículas generadas en agua (Fig. 4.1A) mostraron una distribución uniforme, con un diámetro promedio de (89 ± 26) nm; mientras que las preparadas en la solución de PVA en extracto acuoso (Fig. 4.1B), presentaron una mayor dispersión de tamaño, con tres poblaciones claramente diferenciadas. La población con menores tamaños, que representó el 73% del total, correspondió a nanopartículas en el rango de 50 a 200 nm, con un diámetro promedio de (120 ± 28) nm. La segunda población abarcó el 23% de las nanopartículas, con tamaños de 201-300 nm y un diámetro promedio de (235 ± 35) nm. Finalmente, la tercera población constituyó solo el 3% del total, con nanopartículas en el rango de 301-425 nm y diámetro promedio de (387 ± 32) nm. De manera similar, las nanopartículas obtenidas en una solución de PVA con extracto acuoso y ácido cítrico (Fig. 4.1C) presentaron un comportamiento comparable, sin diferencias significativas en su diámetro ni distribución en comparación con las nanopartículas generadas en el extracto acuoso sin ácido cítrico, sugiriendo que la presencia de este no afecta la formación de las nanopartículas. Resultados similares fueron encontrados por López-Córdoba y col., (2017) para extracciones con diferentes proporciones de solvente etanol:agua (5-20% p/p), donde a 20% p/p observaron una mayor saturación de

polifenoles como resultado de un aumento en la nucleación, lo que incrementó la fuerza impulsora para la formación de nanopartículas.

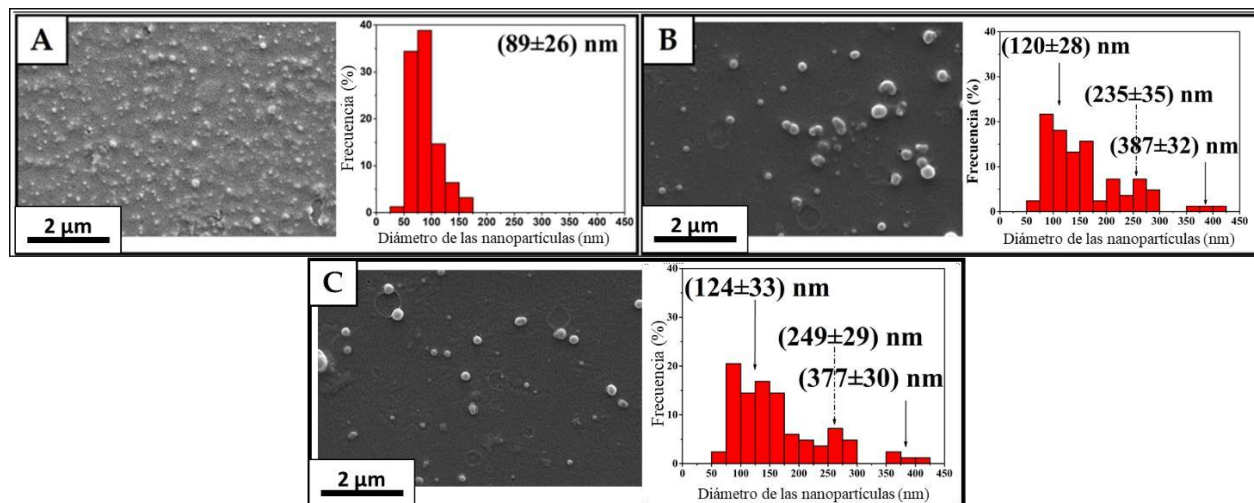


Figura 4.1. Imágenes FE-SEM de las nanopartículas formadas en A) agua destilada, B) extracto acuoso y C) extracto acuoso con ácido cítrico, e histogramas de diámetros.

4.3.1.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La Figura 4.2 muestra los espectros FTIR-ATR de nanopartículas formadas *in situ* en agua, en extracto acuoso y en extracto acuoso con ácido cítrico, que fueron secadas para obtener un polvo. Los espectros (Fig. 4.2A) reflejan los grupos funcionales característicos de los polifenoles presentes en el extracto de té negro, como los anillos aromáticos y múltiples grupos fenólicos (Singha Deo y col., 2024). En particular, las bandas anchas en $\sim 3296\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1142\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1032\text{ cm}^{-1}$, se atribuyen al estiramiento de los grupos -OH y C-O, y a la flexión de los enlaces C-OH de los grupos fenólicos presentes en los extractos, respectivamente (Lan y col., 2019; Luo y col., 2020; López-Córdoba y col., 2019). Las bandas ubicadas en 2922 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} se asignaron al estiramiento simétrico y asimétrico de C-H, mientras que la banda en 823 cm^{-1} se asocia con la deformación fuera del plano del enlace C-H aromáticos de los polifenoles (Robb y col., 2007). Las bandas $\sim 1695\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1607\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) y la vibración de estiramiento C=C de los anillos aromáticos, respectivamente. Finalmente, la banda alrededor de 1448 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones de los grupos hidroxilo alifáticos (Gullón

y col., 2017).

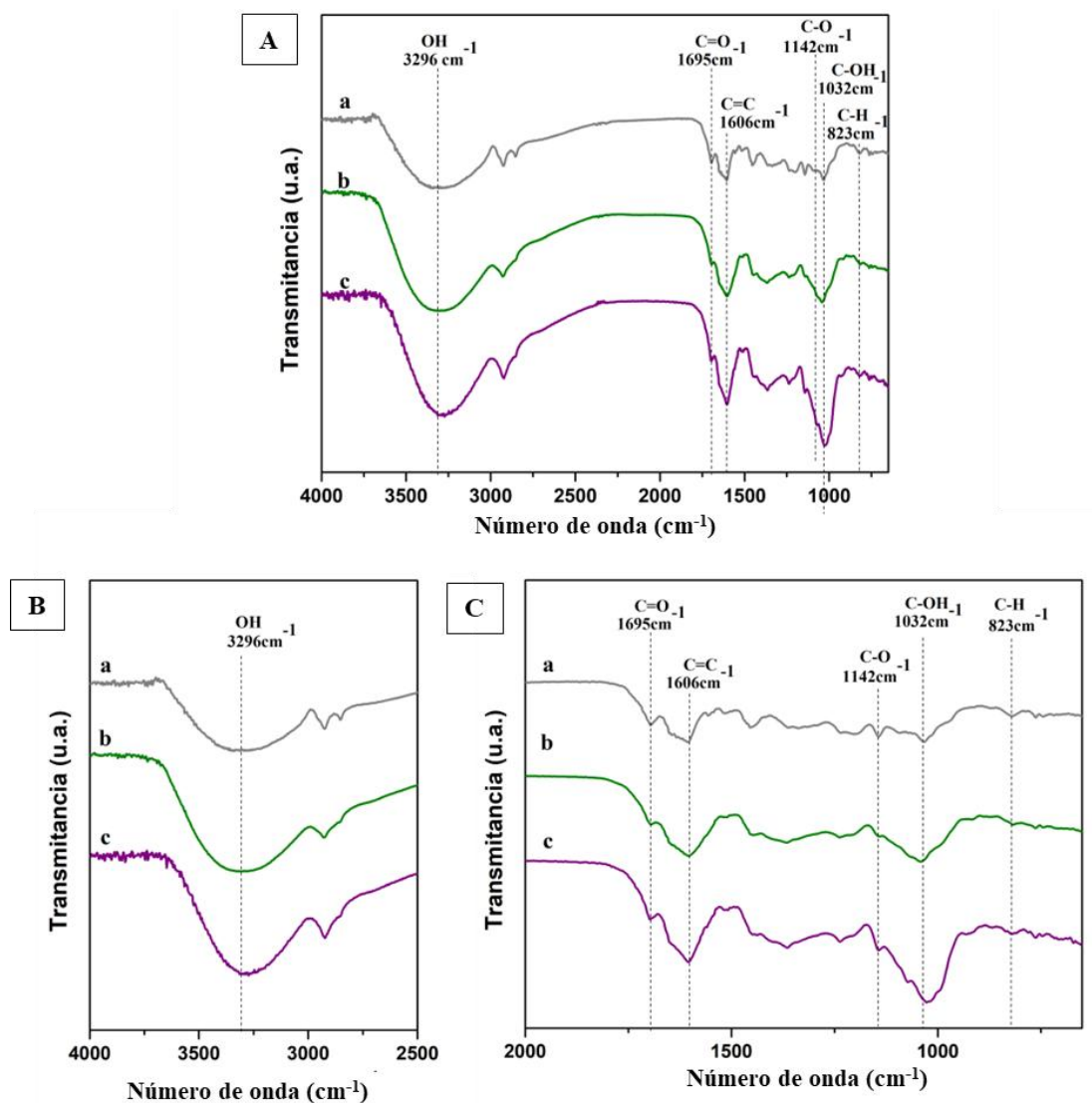


Figura 4.2. FTIR-ATR de (a) nanopartículas formadas en agua, (b) nanopartículas formadas en extracto acuoso y (c) nanopartículas formadas en extracto acuoso con ácido cítrico, entre (A) 4000 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , (B) 4000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} y (C) 2000 cm^{-1} y 650 cm^{-1} .

Por otro lado, el uso del extracto acuoso mostró diferentes comportamientos en el desplazamiento de la banda de la vibración OH alrededor de 3296 cm^{-1} (Fig. 4.2B): Las nanopartículas generadas en este extracto (Fig. 4.2Bb) presenta un desplazamiento hacia menores longitudes de ondas con respecto a las nanopartículas generadas en agua (Fig. 4.2Ba), lo que podría deberse a las interacciones de puente de hidrógeno entre los componentes de los polifenoles. Asimismo, la

presencia del extracto acuoso con ácido cítrico (Fig. 4.2Bc) mostró un desplazamiento mayor hacia menores longitudes de onda, lo cual era esperado debido a la mayor cantidad de grupos OH capaces de formar puentes de hidrógeno entre los componentes de los polifenoles y el ácido cítrico. Este efecto se observa de manera similar en la Fig. 4.2C, en la banda del C-OH a 1032 cm^{-1} , tanto para las nanopartículas generadas en extracto acuoso como para las formadas en extracto acuoso con ácido cítrico, confirmando un incremento en las interacciones de tipo puente de hidrógeno.

4.3.1.4. Conductividad, pH y viscosidad

La conductividad, pH y viscosidad de la solución y dispersiones precursoras se muestran en la Tabla 4.3. La solución de PVA_A presentó una apariencia transparente. Por otro lado, $\text{d-PVA}_{A\text{-NP}}$ exhibió un color pardo translúcido, atribuible a la coloración característica del té negro, lo que evidenció la homogeneidad de la mezcla. Igualmente, $\text{d-PVA}_{TA\text{-NP}}$ mostró un color pardo y una leve turbidez, lo que sugiere la formación *in situ* de nanopartículas en el sistema de PVA en extracto acuoso. El sistema $\text{d-PVA}_{A\text{-NP}}$ presentó incrementos de $\sim 100\%$ en la conductividad y del $\sim 60\%$ en la viscosidad en comparación con la solución de PVA_A , mientras que el uso de nanopartículas en un sistema de PVA con extracto acuoso ($\text{d-PVA}_{TA\text{-NP}}$) incrementó la conductividad en $\sim 1000\%$ respecto de PVA_A , sin mostrar cambios significativos en el pH y la viscosidad en comparación con $\text{d-PVA}_{A\text{-NP}}$. Por el contrario, la adición de ácido cítrico a la dispersión de $\text{PVA}_{TA\text{-NP}}$ ($\text{d-PVA}_{TA\text{-AC-NP}}$) no alteró la coloración de las dispersiones, pero redujo la conductividad ($\sim 60\%$) y el pH ($\sim 75\%$) e incrementó levemente la viscosidad ($\sim 3\%$) respecto del sistema sin el agente entrecruzante.

Los parámetros de una solución o dispersión de electroestirado desempeñan un papel esencial en la morfología y tamaño de las fibras obtenidas (Haider y col., 2018). Estudios realizados por nuestro grupo de investigación han demostrado que a mayor conductividad menor diámetro de fibra y a mayor viscosidad mayor diámetro de fibra (Ribba, 2020). En base a esto, se mantuvieron constantes los parámetros de electroestirado durante la fabricación de las mallas.

Luego de fabricados los diferentes materiales se calculó el contenido total de polifenoles cargados (CTPC), también conocido como contenido total de polifenoles teórico, para cada sistema con fines comparativos, obteniendo $\sim 26,9\text{ mg GAE}/100\text{ mL}$ de $\text{d-PVA}_{A\text{-NP}}$ y aproximadamente $47,6\text{ mg de GAE por }100\text{ mL de d-PVA}_{TA\text{-NP}}$ (con y sin ácido cítrico, respectivamente).

Tabla 4.3. Parámetros físicos de las soluciones precursoras de PVA.

Material	s-PVA _A	d-PVA _{A-NP}	d-PVA _{TA-NP}	d-PVA _{TA-AC-NP}
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$) (± 1)	543 ^a	1149 ^b	5925 ^c	3570 ^d
pH ($\pm 0,1$)	5,3 ^a	5,2 ^a	5,2 ^a	3,9 ^b
Viscosidad (cP) (± 5)	283 ^a	457 ^b	451 ^b	469 ^c

^{a-d} Letras distintas en la misma fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

4.3.2. Mallados de nanofibras de PVA con nanopartículas

4.3.2.1. Morfología

En las diferentes micrografías se pueden observar mallas compuestas por nanofibras orientadas aleatoriamente que generaban una red nanoestructurada interconectada. Las membranas de PVA constan de fibras con diámetros medios que van en el rango de 80 - 140 nm (Vergara-Rubio y col., 2022; Torasso y col., 2022). Todas las mallas exhibieron morfologías similares (Fig. 4.3). Se puede observar que el diámetro principal de las nanofibras y su distribución de tamaño dependen de la solución estudiada. En el caso de las mallas de PVA_A (Fig. 4.3A), se observa una estructura característica de mallados de PVA con un diámetro de fibra acorde a lo esperado (Vergara-Rubio y col., 2022; Torasso y col., 2022). En el caso de PVA_{TA-NP} (Fig. 4.3B), el diámetro de las fibras es notablemente mayor que el de las mallas de PVA_A, pero levemente inferior al observado en las mallas de PVA_{A-NP}. Este material contiene la mayor cantidad de polifenoles y mayor conductividad eléctrica (Tabla 4.3), lo que, según la literatura, conduce a fibras más delgadas (Ribba y col., 2017). Adicionalmente, en las mallas de PVA_{TA-NP}, se observó que varias fibras estaban adheridas entre sí (Fig. 4.3C). No obstante, al incorporar ácido cítrico, el diámetro de la fibra aumentó ~ 30% (Fig. 4.3D), resultando el mayor de todas las mallas estudiadas. Como se discutió en la sección 4.3.1.4, al incorporar AC en una dispersión precursora de electroestirado, la conductividad disminuye, lo que da lugar a un diámetro de nanofibra notablemente menor y a una mayor dispersión en el mismo (Cardoso da Mata y col., 2022; Salazar-bran y col., 2021). Por otro lado, la mayor dispersión de tamaños está asociada con la presencia de los polifenoles, los cuales evitan que las cadenas de PVA interactúen mediante enlaces de hidrógeno inter/intramoleculares. Como resultado, se crean

espacios vacíos donde los polifenoles quedan atrapados, lo que lleva a la formación de algunas fibras más anchas (Lan y col., 2022; Picón y col., 2022; Hikmawatil y col., 2019; Pelipenko y col., 2013). La mayor dispersión del diámetro de la superficie de las fibras fue observada en las mallas preparadas con ambos extractos (PVA_{TA-NP} y $PVA_{TA-AC-NP}$) debido a la presencia de polifenoles solubles tanto en agua como en la mezcla etanol:agua.

En general, las dispersiones con etanol presentaron mayor conductividad que $s-PVA_A$, lo que conlleva a que durante el proceso de electroestirado, cada una de estas dispersiones precursoras se estire diferente debido a la repulsión de cargas en el campo eléctrico (Oskouei y col., 2024; Rufato y col., 2023).

Por otro lado, se sabe que la evaporación del solvente en la solución polimérica juega un papel fundamental en la morfología final de las mallas electroestiradas. Una mayor tasa de evaporación de solvente conduce a mayores diámetros de fibras, independientemente del polímero utilizado en el proceso de electroestirado (Szewczyk y col., 2020; Hikmawatil y col., 2019; Pelipenko y col., 2013). Este efecto está asociado con la solidificación más temprana de la nanofibra que es expulsada desde la aguja; cuanto mayor es la tasa de evaporación, menor será la elongación de la nanofibra, solidificándose antes que otras que tuvieron más tiempo para estirarse. La dispersión PVA_{A-NP} , que contiene extracto acuoso, polifenoles y extracto hidroalcohólico, en contraste con la malla de PVA_A , que solo contiene agua, mostró un aumento en el tamaño promedio de las fibras (Fig. 4.3A). Este mismo efecto fue observado por Raska y col., (2021) durante el electroestirado de fibroína de seda y PVA en una proporción de 1:3 etanol:agua.

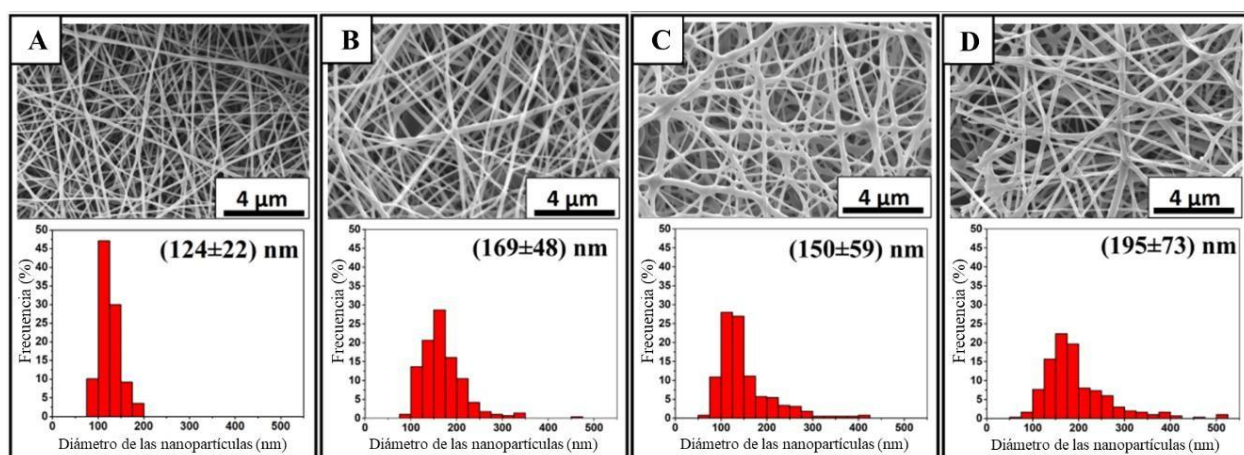


Figura 4.3. Imágenes FE-SEM e histogramas de diámetros de la superficie de las mallas A) PVA_A , B) PVA_{A-NP} , C) PVA_{TA-NP} y D) $PVA_{TA-AC-NP}$.

4.3.2.2. Contenido total de polifenoles y actividad antioxidante

El contenido total de polifenoles extraídos (CTPE) de PVA_{A-NP} resultó menor que el de PVA_{TA-NP} (Tabla 4.4). Esto fue esperado ya que la única fuente de polifenoles de dicha malla es la proveniente de las nanopartículas formadas *in situ* a partir del extracto hidroalcohólico (T_E), mientras que en PVA_{TA-NP}, provienen tanto de T_E como de T_A. Por otro lado, se logró una retención de similar de polifenoles entre los mallados. En el caso de PVA_{TA-AC-NP} el CTPE resultó menor que en el resto de las mallas; esto posiblemente se deba a que el ácido cítrico dificulta la extracción de los polifenoles de la malla, quedando retenidos en ella. Este efecto puede atribuirse a mayor cantidad de interacciones de tipo puente de hidrógeno entre el ácido y el PVA con los polifenoles, y/o al posible entrecruzamiento del PVA generado por el AC (Coin y col., 2024; Liu y col., 2024), conduciendo a una retención mayor de polifenoles en la malla.

La Tabla 4.4 muestra un mayor CTPE y actividad antioxidante para las mallas de PVA_{TA-NP} seguido de PVA_{A-NP}, resultando en un comportamiento similar al reportado por Estévez-Areco y col. (2018) para las mallas de PVA con polifenoles de otra fuente natural. La estabilidad de las mallas con mayor contenido de polifenoles (PVA_{A-NP} y PVA_{TA-NP}) fue evaluada después de 4 meses de almacenamiento, observándose disminuciones inferiores al 1% tanto en CTPE como en la actividad antioxidante (Tabla 4.4). Estos resultados sugieren que los polifenoles mantuvieron su estabilidad durante al menos el período de almacenamiento estudiado.

Tabla 4.4. Contenido total de polifenoles extraídos (CTPE) y actividad antioxidante de las mallas obtenidas en $t = 0$ y con 4 meses de almacenamiento ($t = 4$ meses), y retención de polifenoles en los mallados (%).

Material	PVA _{A-NP}	PVA _{TA-NP}	PVA _{TA-AC-NP}
CTPE (mgGAE/g de malla), $t = 0$	$23,9 \pm 0,3^a$	$41,4 \pm 0,9^b$	$14,8 \pm 0,3^c$
CTPE (mgGAE/g de malla), $t = 4$ meses	$23,0 \pm 0,4$	$39,6 \pm 0,5$	-
Retención de polifenoles (%)	$88,9 \pm 0,4^a$	$88,2 \pm 0,3^a$	$31,0 \pm 0,4^b$
Actividad antioxidante ($\mu\text{mol/g de malla}$), $t = 0$	125 ± 1^a	155 ± 3^b	51 ± 2^c
Actividad antioxidante ($\mu\text{mol/g de malla}$), $t = 4$ meses	120 ± 3^a	147 ± 4^b	-

^{a-c} Letras distintas en la misma fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

4.3.2.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

En todos los espectros de FTIR-ATR (Fig. 4.4A) se observa la banda alrededor de 3304 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilo, el doble pico en 2938 cm^{-1} y 2908 cm^{-1} del estiramiento simétrico y asimétrico de C-H, y las bandas de 1707 cm^{-1} correspondiente a C=O, 1088 cm^{-1} al estiramiento de los grupos O-H, 1328 y 1431 cm^{-1} a la flexión de C-H, y 1142 cm^{-1} a la flexión de C-O (Picón y col., 2022; Zhang y col., 2020). El extracto de té negro causó aumentos en la intensidad de la banda de absorción de O-H y la aparición de una nueva banda alrededor de 1606 cm^{-1} asociada con las vibraciones C=C del anillo aromático, confirmando la presencia de compuestos fenólicos (Luo y col., 2020; Zhang y col., 2020).

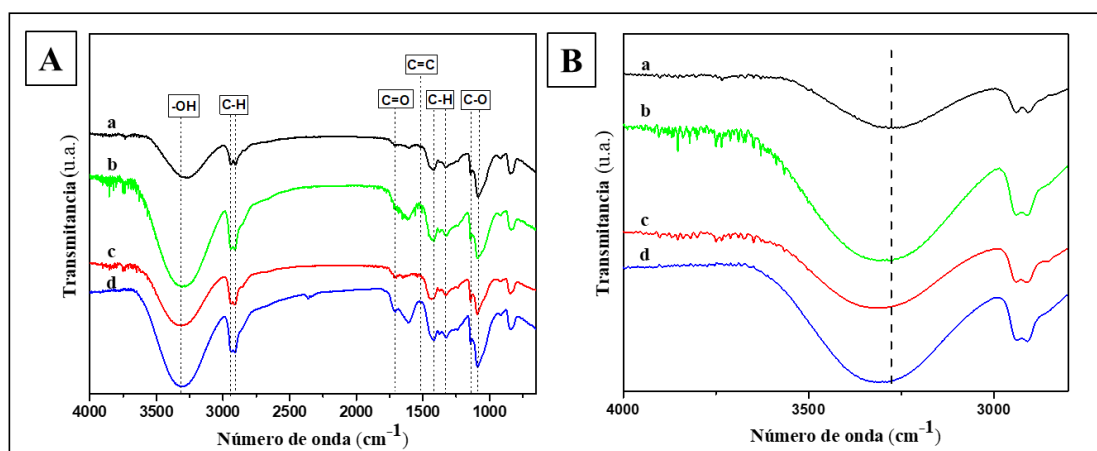


Figura 4.4. FTIR-ATR de las mallas de a) PVA_A , b) $\text{PVA}_{A\text{-NP}}$, c) $\text{PVA}_{\text{TA-NP}}$ y d) $\text{PVA}_{\text{TA-AC-NP}}$ entre (A) 4000 cm^{-1} y 650 cm^{-1} y (B) 4000 cm^{-1} y 2750 cm^{-1} .

Por otro lado, el uso de extracto acuoso mostró diferentes comportamientos en el desplazamiento de banda de la vibración OH alrededor de 3300 cm^{-1} (Fig. 4.4B): las mallas de $\text{PVA}_{A\text{-NP}}$ no revela cambios significativos respecto de PVA_A , lo que podría deberse al menor contenido de polifenoles empleados en este sistema, mientras que $\text{PVA}_{\text{TA-NP}}$ muestra un desplazamiento hacia un mayor número de onda, posiblemente debido a las interacciones de enlace de hidrógeno entre los componentes del PVA y el extracto de té (Luo y col., 2020). Sin embargo, en $\text{PVA}_{\text{TA-AC-NP}}$, este desplazamiento se revierte posiblemente debido a la reacción de esterificación/entrecruzamiento entre AC y los grupos OH de la cadena de PVA (Picón y col., 2022; Nataraj y col., 2020). Este

efecto también se observa en la relación de intensidad de la banda de C=O y la de C-H (I_{1707}/I_{1374}), resultando mayor para las mallas de $PVA_{TA-AC-NP}$ ($\sim 6,96$) que para las mallas de PVA_{TA-NP} ($\sim 5,03$), PVA_{A-NP} ($\sim 4,42$) y PVA_A ($\sim 2,06$). Estas interacciones pueden ayudar a retener los polifenoles dentro de las fibras, como también se observó para la $PVA_{TA-AC-NP}$.

4.3.2.4. Susceptibilidad al agua

Como se puede observar en la Figura 4.5, todas las mallas con las nanopartículas ricas en polifenoles presentaron un menor valor de ángulo de contacto (θ_A) que las mallas de PVA_A , indicando un aumento en la hidrofiliidad del material, posiblemente debido a la nanoprecipitación que conduce a una mayor relación superficie-volumen de las nanopartículas (López-Córdoba y col., 2017).

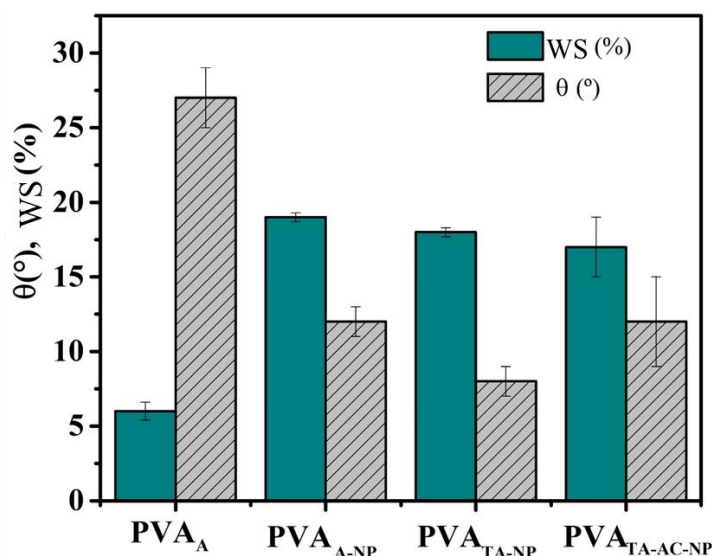


Figura 4.5. Ángulo de contacto (θ_A) y solubilidad en agua (WS) para las mallas desarrolladas.

Por otro lado, PVA_{TA-NP} exhibió el menor valor de θ_A , debido a la incorporación del extracto acuoso que proporciona una mayor disponibilidad de grupos OH en la superficie. La adición de AC provocó una leve disminución en la mojabilidad al agua, pudiendo deberse a que el ácido cítrico promueve una reacción de esterificación/entrecruzamiento con el PVA, lo que resultaría en un incremento del ángulo de contacto en comparación con PVA_{TA-NP} y, consecuentemente, en una reducción de su hidrofiliidad (Picón y col., 2022; Yu y col., 2021).

La solubilidad en agua (WS) aumentó con la incorporación de los polifenoles (Fig. 4.5). Sin embargo, los resultados mostraron una leve diferencia entre las mallas de PVA_{A-NP} y PVA_{TA-NP}, pero no se observaron diferencias significativas entre las mallas con y sin ácido cítrico. Resultados similares fueron reportados por Liu y col. (2019) y Zhang y col. (2020), quienes señalaron que la incorporación de extracto de té puede incrementar la solubilidad de las mallas electroestiradas, debido a un aumento en la disponibilidad de grupos OH provenientes de los componentes polifenólicos solubles en las mallas.

4.3.2.5. Liberación de polifenoles en simulantes de alimentos

La Figura 4.6. muestra las curvas representativas de la liberación de los polifenoles desde las mallas obtenidas hacia los distintos simulantes de alimentos. El porcentaje de polifenoles liberados, se normalizó respecto del CTPE, obteniendo un rango del 75% al 84% en el simulante hidrofílico, del 94% al 98% en el lipofílico y del 52% al 66% en el simulante ácido (Fig. 4.6). Para todas las mallas, la mayor liberación de polifenoles se observó en el simulante lipofílico, lo que indicó una menor variabilidad entre los materiales estudiados.

Los polifenoles liberados en el equilibrio (M_{∞}), expresados como porcentaje y normalizado en relación con el contenido total de polifenoles cargados en las mallas (CTPC) ($M_{\infty}/CTPC$) y el contenido de polifenoles extraído de las mallas (CTPE) ($M_{\infty}/CTPE$), se presentan en la Tabla 4.5. Como era esperable, los valores de $M_{\infty}/CTPC$ resultaron menores que los de $M_{\infty}/CTPE$ para todos los materiales. Este resultado se considera plausible, dado que $\sim 90\%$ de los polifenoles inicialmente cargados en los sistemas precursores se retienen en las mallas durante el proceso de electroestirado. Por otro lado, el agregado de AC triplicó el porcentaje de liberación de polifenoles basada en CTPC (Tabla 4.5), lo cual se debe a la reacción de esterificación/entrecruzamiento entre el AC y los grupos OH de la cadena de PVA como se discutió anteriormente en la sección 1.6. Asimismo, la mayor liberación ocurrió en el simulante lipofílico para todas las mallas. Esto puede deberse a que las nanopartículas se prepararon en etanol:agua (70:30); por lo tanto, contienen una gran cantidad de polifenoles solubles en etanol que pueden liberarse en un simulante lipofílico. Por el contrario, todas las mallas mostraron una liberación de polifenoles más baja y controlada en los simulantes hidrofílicos y ácido (alcanzando su máximo a las 72 h), lo que indica que podrían usarse como envases para alimentos hidrofílicos y ácidos, proporcionándoles una liberación controlada de polifenoles durante un largo período de tiempo. La liberación más baja se observó

en el simulante ácido. Esto se ha asociado con la insolubilidad de las nanopartículas en estos simulantes (Estévez-Areco y col., 2018). Como se muestra en la Tabla 4.4, el CTPE y la actividad antioxidante de PVA_{TA-NP} son más bajos que los de PVA_{A-NP} y, al comparar las Figuras 4.6A y 4.6B, se observan valores de liberación más altos entre ellos en el simulante hidrofílico. Este fenómeno podría estar relacionado con la presencia de polifenoles en la fase acuosa, que son más hidrofílicos que los polifenoles obtenidos del extracto hidroalcohólico.

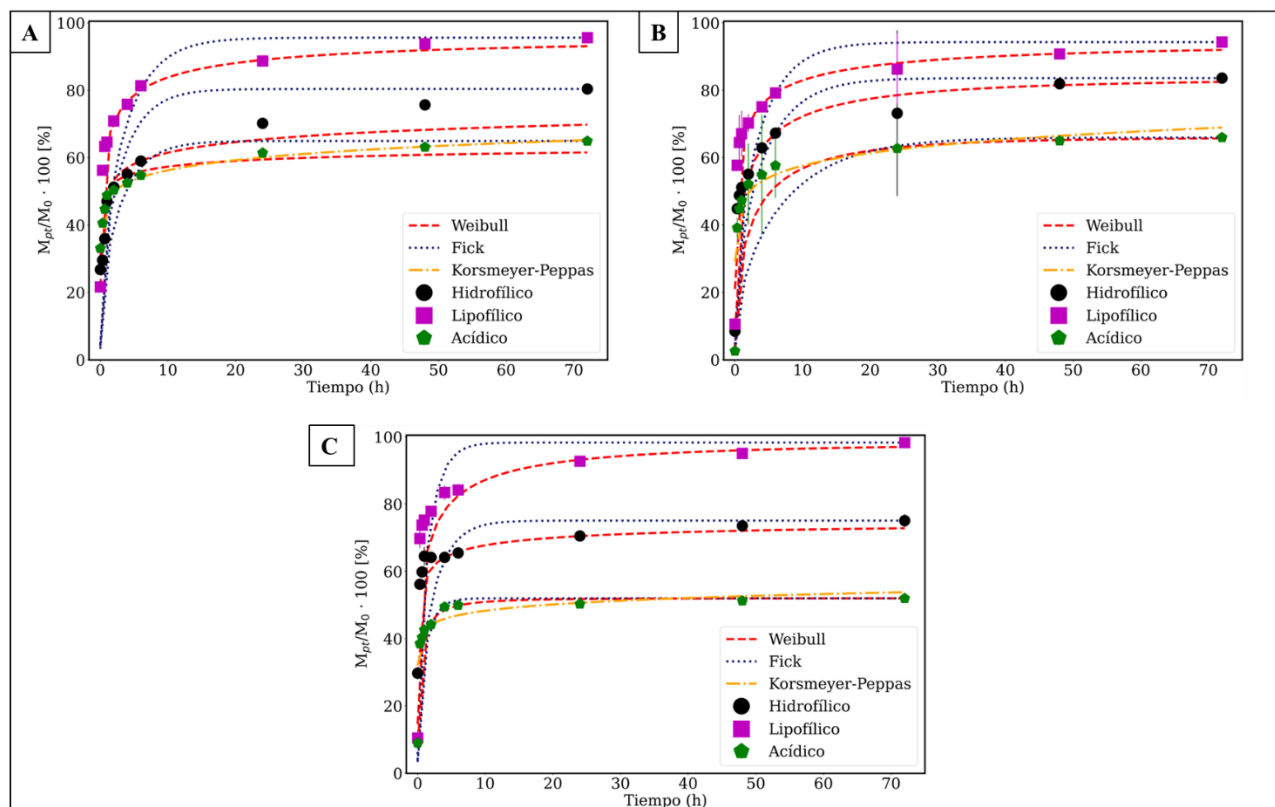


Figura 4.6. Curvas representativas de la liberación de los polifenoles en las diferentes mallas:

(A) PVA_{A-NP} , (B) PVA_{TA-NP} , y (C) $PVA_{TA-AC-NP}$ en los distintos simulantes hidrofílico, lipofílico y ácido. Los datos fueron ajustados utilizando la ley de difusión de Fick, el modelo de Weibull y el modelo de Korsmeyer-Peppas cuando correspondió, para describir las curvas cinéticas de liberación.

Cuando se utilizó ácido cítrico ($PVA_{TA-AC-NP}$), la liberación de polifenoles fue mayor en 72 h en el simulante lipofílico respecto a los otros materiales, resultando en alrededor del 98% del CTPE de esta malla. Esto sugiere que estos polifenoles son más solubles en un simulante no polar. En el

simulante hidrofílico, la liberación es menor que la de PVA_{TA-NP}, lo que podría estar probablemente relacionado con una mayor afinidad química entre el simulante y los polifenoles en presencia de ácido cítrico. Además, en el simulante ácido, se observó una liberación más rápida de polifenoles (Fig. 4.6C). Esto se debe a que el AC puede interactuar tanto con los polifenoles como con el PVA, interrumpiendo algunas de las interacciones entre ambos componentes, lo que facilita la liberación de los polifenoles.

Tabla 4.5. Liberación de polifenoles basada en CTPC ($M_{\infty}/CTPC$) y CTPE ($M_{\infty}/CTPE$).

Material		Hidrofílico	Lipofílico	Acídico
PVA _{A-NP}	$M_{\infty}/CTPC$ (%)	$67,40 \pm 0,02^{a,1}$	$80,20 \pm 0,01^{b,1}$	$54,50 \pm 0,01^{c,1}$
	$M_{\infty}/CTPE$ (%)	$80,4 \pm 0,9^{a,2}$	$95,6 \pm 0,9^{b,2}$	$65,00 \pm 0,02^{c,2}$
PVA _{TA-NP}	$M_{\infty}/CTPC$ (%)	$76,50 \pm 0,01^{a,3}$	$86,30 \pm 0,01^{b,3}$	$60,40 \pm 0,01^{c,3}$
	$M_{\infty}/CTPE$ (%)	$87 \pm 1^{a,4}$	$97,8 \pm 0,9^{b,4}$	$68,4 \pm 0,3^{c,4}$
PVA _{TA-AC-NP}	$M_{\infty}/CTPC$ (%)	$23,60 \pm 0,01^{a,5}$	$30,50 \pm 0,01^{b,5}$	$16,20 \pm 0,01^{c,5}$
	$M_{\infty}/CTPE$ (%)	$75 \pm 2^{a,3}$	$98,2 \pm 0,4^{b,4}$	$51,90 \pm 0,07^{c,6}$

a-c, 1-6 Diferentes letras en la misma fila y diferentes números en la misma columna, representan diferencias significativas entre los resultados ($P < 0,05$).

Con el objetivo de analizar los sistemas de liberación controlada de los distintos materiales, se aplicaron la ley de difusión de Fick y el modelo de Weibull a todas las curvas cinéticas de liberación, y el modelo de la ley de potencia de Korsmeyer-Peppas solo se aplicó a las curvas que cumplieran con la condición de liberación inferior al 60% (simulante ácido). Este método no se ajustó correctamente a las curvas de los simulantes hidrofílicos y lipofílicos, ya que solo cinco o menos puntos cumplieron con la condición. Los resultados sugieren que solo el modelo de Weibull es el apropiado para todas las mallas, mientras que el modelo de difusión de Fick fue adecuado únicamente para la PVA_{TA-AC-NP} en un simulante ácido (Tabla 4.6). Esto podría explicarse por la estrecha afinidad entre el simulante y la malla con AC, lo que favorece una difusión más uniforme, cumpliendo así con las condiciones necesarias para que el modelo de Fick sea adecuado para este caso.

Tabla 4.6. Parámetros obtenidos ajustando los polifenoles liberados con el tiempo en diferentes simulantes de alimentos para los modelos de Weibull, Fick y Ley de Potencia de Korsmeyer-Peppas.

Simulante	PVA _A -NP			PVA _{TA} -NP			PVA _{TA} -AC-NP		
Modelo de Weibull									
	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
Hidrofílico	-0,49 ±	0,17 ±	0,88	-0,165 ±	0,390 ±	0,91	-0,62 ±	0,21 ±	0,79
	0,02	0,01		0,002	0,002		0,04	0,01	
Lipofílico	-0,350 ±	0,280 ±	0,99	-0,34 ±	0,284 ±	0,99	-0,24 ±	0,35 ±	0,99
	0,003	0,004		0,01	0,007		0,07	0,04	
Acídico	-0,8 ±	0,16 ±	0,92	-0,072 ±	0,518 ±	0,98	-0,30 ±	0,40 ±	0,83
	0,1	0,02		0,003	0,007		0,02	0,03	
Modelo de Fick									
	D [cm ² /s]		R ²	D [cm ² /s]		R ²	D [cm ² /s]		R ²
Hidrofílico	1,0 ± 0,7 × 10 ⁻¹⁵		0,93	0,57 ± 0,01 × 10 ⁻¹⁵		0,88	1,7 ± 0,3 × 10 ⁻¹⁵		0,78
Lipofílico	0,8 ± 1,2 × 10 ⁻¹⁵		0,90	0,66 ± 0,04 × 10 ⁻¹⁵		0,80	2,4 ± 0,7 × 10 ⁻¹⁵		0,80
Acídico	1,0 ± 0,7 × 10 ⁻¹⁵		0,95	0,33 ± 0,09 × 10 ⁻¹⁵		0,70	3,3 ± 0,7 × 10 ⁻¹⁵		0,88
Modelo de la Ley de Potencia de Korsmeyer-Peppas									
	k	n	R ²	k	n	R ²	k	n	R ²
Acídico	0,5 ±	7484 ±	0,98	0,5 ±	9084 ±	0,94	0,6 ±	5475 ± 7	0,86
	1,0	1 × 10 ⁻⁵		1,0	7 × 10 ⁻⁵		1,0	× 10 ⁻⁵	

Asimismo, el coeficiente de difusión obtenido para PVA_{TA}-AC-NP en el simulante ácido ($D = (3,3 \pm 0,7) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$) fue mayor al reportado en estudios previos con extracto de romero (Estévez-Areco y col., 2018), lo que indica un proceso de liberación más rápido. Los valores de b del modelo de Weibull revelaron que la liberación en todas las mallas sigue un mecanismo combinado de difusión Fickiana y transporte de Caso II. Esto sugiere que la relajación de las cadenas poliméricas por el transporte del Caso II es el mecanismo predominante en la liberación de polifenoles, ya que

el modelo de Fick no fue adecuado excepto para $PVA_{TA-AC-NP}$ en el medio ácido. En este caso, la difusión Fickiana podría ser el mecanismo principal, ya que fue el único escenario donde el modelo de Fick resultó adecuado, lo cual se demostró mediante el valor de R^2 que indicó un mejor ajuste en comparación con el modelo de Weibull.

4.4. Conclusiones parciales

Las nanopartículas ricas en polifenoles de té negro *in situ* generadas mediante el método de desplazamiento de solventes, goteando un extracto hidroalcohólico (solvente) sobre diferentes soluciones de PVA en: agua, extracto acuoso y extracto acuoso con ácido cítrico (cosolventes), demostraron que el empleo del extracto acuoso de té negro como cosolvente condujo a un mayor diámetro y distribución de tamaño en comparación con aquellas generadas en agua.

La composición de los distintos sistemas precursores fue determinante en la morfología y propiedades fisicoquímicas, así como en la actividad antioxidante y liberación de polifenoles de los mallados preparados mediante la técnica de electroestirado. El análisis morfológico evidenció que la malla de PVA_{TA-NP} resultó tener un diámetro de fibra superior al de las mallas de PVA_A , aunque menor que el de $PVA_{TA-AC-NP}$ y PVA_{A-NP} . Además, en las mallas de PVA_{TA-NP} se observó la presencia de fibras adheridas entre sí, debido a que la mayor conductividad de las dispersiones precursoras promovió la formación de fibras más delgadas comparadas con la malla de PVA_{A-NP} , mientras que la presencia de ácido cítrico redujo la conductividad, incrementando así el diámetro de las fibras. Asimismo, la tasa de evaporación del solvente determinó la elongación de las nanofibras antes de su solidificación, impactando su diámetro final.

Por otro lado, la combinación de extractos hidroalcohólico y acuoso favoreció un mayor contenido de polifenoles en la matriz polimérica, demostrando que el uso del extracto acuoso como cosolvente, permitió duplicar el contenido total de polifenoles en las mallas de PVA_{TA-NP} y $PVA_{TA-AC-NP}$, además de aumentar su actividad antioxidante en un 25%, en comparación con la malla de PVA en agua (PVA_{A-NP}).

Adicionalmente, las mallas PVA_{A-NP} , PVA_{TA-NP} y $PVA_{TA-AC-NP}$ mostraron una cinética de liberación controlada de polifenoles, normalizada a los polifenoles extraídos de cada malla, en el simulante hidrofílico, alcanzando $(80,4 \pm 1)\%$, $(87 \pm 1)\%$ y $(75 \pm 2)\%$, respectivamente. En el simulante lipofílico, la liberación fue aún mayor, con valores de $(95,6 \pm 0,1)\%$ para PVA_{A-NP} , $(97,8$

$\pm 0,9$)% para PVA_{TA-NP} y $(98,2 \pm 0,4)$ % para PVA_{TA-AC-NP}. En contraste, en el simulante ácido, la liberación fue rápida para todas las mallas, en particular, obteniendo valores de $(65,00 \pm 0,02)$ % para PVA_{A-NP}, $(68,4 \pm 0,3)$ % para PVA_{TA-NP} y $(51,90 \pm 0,07)$ % para PVA_{TA-AC-NP}. Este último resultado confirmó que la presencia del ácido cítrico en PVA_{TA-AC-NP} inhibió la liberación completa de los polifenoles, posiblemente debido a las interacciones entre el ácido y los compuestos fenólicos. Asimismo, el modelado de las curvas de liberación de todos los materiales en los distintos simulantes por medio de la ley de difusión de Fick y los modelos de Peppas y Weibull, demostró que la relajación de las cadenas poliméricas constituyó el mecanismo en la liberación de polifenoles de té negro en los simulantes hidrofílico y lipofílico.

Por otro lado, las mallas PVA_{A-NP} y PVA_{TA-NP} mantuvieron su actividad antioxidante tras 4 meses de almacenamiento, lo que sugirió la estabilidad prolongada de los polifenoles en la matriz polimérica. Dado que la malla PVA_{TA-NP} presentó la mayor liberación de polifenoles ($\sim 64\%$), con respecto a PVA_{TA-AC-NP}, esta última no fue considerada para el ensayo de estabilidad posterior a los 4 meses.

Las mejoras observadas en las propiedades fisicoquímicas, la actividad antioxidante y la liberación controlada en simulantes de alimentos de la malla con mayor contenido de polifenoles (PVA_{TA-NP}), en comparación con los demás materiales desarrollados, posicionan a este sistema como el más prometedor para su aplicación en envases activos y sostenibles para la conservación de alimentos.

4.5. Referencias

- Ai, Y., & Jane, J.-L. (2015). Gelatinization and rheological properties of starch. *Starch - Stärke*, 67(3-4), 213–224. <https://doi.org/10.1002/star.201400201>.
- Bhebhe, M., Füller, T. N., Chipurura, B., & Muchuweti, M. (2015). Effect of solvent type on total phenolic content and free radical scavenging activity of black tea and herbal infusions. *Food Analytical Methods*, 10(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0270-z>.
- Cardoso da Mata, G., Morais, M. S., Oliveira, W. P., & Aguiar, M. L. (2022). Composition effects on the morphology of PVA/chitosan electrospun nanofibers. *Polymers*, 14(22), 4856. <https://doi.org/10.3390/polym14224856>
- Chen, Y., Wei, Q., Chen, Y., Feng, A., & Zhang, W. (2024). Enhancement of hydrogen bonds

between proteins and polyphenols through magnetic field treatment: Structure, interfacial properties, and emulsifying properties. *Food Research International*, 192, 114822. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114822>.

Coin, F., Rodríguez-Ramírez, C. A., Sanchez Oyarbide, F., Picón, D., Goyanes, S., & Cervený, S. (2024). Efficient antibiotic removal from water using europium-doped poly(vinyl alcohol) nanofiber mats esterified with citric acid. *Journal of Water Process Engineering*, 63, 105447. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105447>.

Dong, H., Xu, Y., Zhang, Q., Li, H., & Chen, L. (2024). Activity and safety evaluation of natural preservatives. *Food Research International*, 190, 114548. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114548>.

Estévez-Areco, S., Guz, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2018). Release kinetics of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) polyphenols from polyvinyl alcohol (PVA) electrospun nanofibers in several food simulants. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.08.006>. □ González-Seligra y col., 2024

Gullón, B., Eibes, G., Moreira, M. T., Herrera, R., Labidi, J., & Gullón, P. (2018). Yerba mate waste: A sustainable resource of antioxidant compounds. *Industrial Crops & Products*, 113, 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.064>.

Haider, A., Haider, S., & Kang, I.-K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11, 1165–1188. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>.

Hanis Abd Latif, N., Brosse, N., Ziegler-Devin, I., Chrusciel, L., Hashim, R., & Hussin, M. H. (2021). A comparison of alkaline and organosolv lignin extraction methods from coconut husks as an alternative material for green applications. *BioResources*, 17(1), 469–491. <https://doi.org/10.15376/biores.17.1.469-491>

Hikmawati, D., Adiputri, E. F., Putra, A. P., & Ady, J. (2019). The Role of Relative Humidity on Physical Characteristics of Poly Vinyl Alcohol-Aloe vera Fiber Membrane by Using Electrospinning Methods. *Materials Science Forum*, 966, 157–162.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.966.157>

Hussain, S. T., Iqbal, M., & Mazhar, M. (2009). Size control synthesis of starch-capped gold nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, *11*, 1383–1391. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9525-6>.

Lang, J., Han, Q., Li, X., Xu, S., Yang, J., Yang, L., Yan, Y., Li, X., Sui, Y., Liu, X., Cao, J., & Wang, J. (2013). Effect of annealing temperature on the energy transfer in Eu-doped ZnO nanoparticles by chemical precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *24*(12), 4542–4548. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1439-0>.

Lan, W., Zhang, R., Ahmed, S., Qin, W., & Liu, Y. (2019). Effects of various antimicrobial polyvinyl alcohol/tea polyphenol composite films on the shelf life of packaged strawberries. *LWT - Food Science and Technology*, *113*, 108297. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108297>.

Lan, X., Liu, Y., Wang, Y., Tian, F., Miao, X., Wang, H., & Tang, Y. (2022). Coaxial electrospun PVA/PCL nanofibers with dual release of tea polyphenols and ϵ -poly (L-lysine) as antioxidant and antibacterial wound dressing materials. *International Journal of Pharmaceutics*, *601*, 120525. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120525>.

Liu, Y., Wang, S., Lan, W., & Qin, W. (2019). Development of ultrasound treated polyvinyl alcohol/tea polyphenol composite films and their physicochemical properties. *Ultrasonics - Sonochemistry*, *51*, 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.07.043>.

Liu, J., Huang, J., Hu, Z., Li, G., Hu, L., Chen, X., & Hu, Y. (2021). Chitosan-based films with antioxidant of bamboo leaves and ZnO nanoparticles for application in active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, *189*, 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.136>.

Liu, K., Huang, S., Duan, F., & Wang, J. (2024). Preparation and characterization of high barrier coating of citric acid crosslinked polyvinyl alcohol and nano-SiO₂. *Volume 21*, 1729–1743.

López-Córdoba, A., Duca, C., Cimadoro, J., & Goyanes, S. (2017). Electrospinning and electrospraying technologies and their potential applications in the food industry. In *Nanotechnology Applications in the Food Industry* (pp. 461–476). CRC Press.

López-Córdoba, A., Estevez-Areco, S., & Goyanes, S. (2019). Potato starch-based biocomposites

with enhanced thermal, mechanical and barrier properties comprising water-resistant electrospun poly(vinyl alcohol) fibers and yerba mate extract. *Carbohydrate Polymers*, 215, 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.105>.

Luo, J., Zuo, D., Deng, Z., Ji, A., & Xia, G. (2020). Effects of heat treatment and tea polyphenols on the structure and properties of polyvinyl alcohol nanofiber films for food packaging. *Coatings*, 10(1), 49. <https://doi.org/10.3390/coatings10010049>.

Moradinezhad, F., Hedayati, S., & Ansarifard, E. (2023). Assessment of *Zataria multiflora* essential oil–incorporated electrospun polyvinyl alcohol fiber mat as active packaging. *Polymers*, 15, 1048. <https://doi.org/10.3390/polym15041048>.

Nataraj, D., Reddy, R., & Reddy, N. (2020). Crosslinking electrospun poly(vinyl) alcohol fibers with citric acid to impart aqueous stability for medical applications. *European Polymer Journal*, 124, 109484. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109484>.

Ordoñez, R., Atarés, L., & Chiralt, A. (2022). Biodegradable active materials containing phenolic acids for food packaging applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21(5), 3910–3930. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13011>.

Oskouei, H. D., Almasi, H., Zeynali, F., Hamishehkar, H., & Amjadi, S. (2024). Improving oxidative stability of flaxseed oil by Zein-Basil seed gum electrospun nanofibers activated by thyme essential oil loaded nanostructured lipid carriers. *Applied Food Research*, 4, 100616. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2024.100616>.

Paini, M., Casazza, A. A., Aliakbarian, B., Perego, P., Binello, A., & Cravotto, G. (2015). Influence of ethanol/water ratio in ultrasound and high-pressure/high-temperature phenolic compound extraction from agri-food waste. *International Journal of Food Science and Technology*, 51(2), 349–358. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12956>.

Pelipenko, J., Kristl, J., Janković, B., Baumgartner, S., & Kocbek, P. (2013). The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics*, 456(1), 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.07.078>.

Picon, D., Torasso, N., Vega Baudrit, J. R., Cervený, S., & Goyanes, S. (2022). Bio-inspired membranes for adsorption of arsenic via immobilized L-Cysteine in highly hydrophilic electrospun

nanofibers. *Chemical Engineering Research and Design*, 185, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.042>.

Piñeros-Hernandez, D., Medina-Jaramillo, C., López-Córdoba, A., & Goyanes, S. (2017). Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 63, 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.034>.

Rajapaksha, S. W., & Shimizu, N. (2021). Development and characterization of functional starch-based films incorporating free or microencapsulated spent black tea extract. *Molecules*, 26(13), 3898. <https://doi.org/10.3390/molecules26133898>

Rajput, V. D., Minkina, T. M., Behal, A., Sushkova, S. N., Mandzhieva, S., Singh, R., Gorovtsov, A., Tsitsuashvili, V. S., Purvis, W. O., Ghazaryan, K. A., & Movsesyan, H. S. (2018). Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, plants, animals, and soil organisms: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 9, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.12.006>.

Raksa, A., Numpaisal, P., & Ruksakulpiwat, Y. (2021). The effect of humidity during electrospinning on morphology and mechanical properties of SF/PVA nanofibers. *Materials Today: Proceedings*, 47, 3458–3461. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.459>

Ribba, L. G., Cimadoro, J. D., D’Accorso, N. B., & Goyanes, S. N. (2017). Removal of pollutants using electrospun nanofiber membranes. In S. N. Goyanes & N. B. D’Accorso (Eds.), *Industrial Applications of Renewable Biomass Products* (pp. 301–324). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61288-1_12.

Robb, C. S., Geldart, S. E., Seelenbinder, J. A., & Brown, P. R. (2007). Analysis of green tea constituents by HPLC-FTIR. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 30, 295–312. <https://doi.org/10.1080/10826070601091804>

Rufato, K. B., Veregue, F. R., Medeiro, R. P., Francisco, C. B., Souza, P. R., Popat, K. C., Kipper, M. J., & Martins, A. F. (2023). Electrospinning of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol)/tannin solutions: A critical viewpoint about crosslinking. *Materials Today Communications*, 35, 106271. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106271>.

Salazar-Brann, S. A., Patiño-Herrera, R., Navarrete-Damián, J., & Louvier-Hernández, J. F.

(2021). Electrospinning of chitosan from different acid solutions. *AIMS Bioengineering*, 8(1), 112–129. <https://doi.org/10.3934/bioeng.2021011>.

Singha Deo, A., Asheela Devi, P. J., Sijisha, K. S., Anusha, R., Mishra, T., Mathew, S., Abraham, K. M., Jagadish, R., & Priya, S. (2024). Comparative studies on the antioxidant, anticancer, and anti-inflammatory activities of green tea, orthodox black tea, and CTC black tea. *Volume 61*, 1315–1325.

Szewczyk, P. K., & Stachewicz, U. (2020). The impact of relative humidity on electrospun polymer fibers: From structural changes to fiber morphology. *Advances in Colloid and Interface Science*, 285, 102315. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102315>.

Szopa, D., Wróbel, P., & Witek-Krowiak, A. (2024). Enhancing polyphenol extraction efficiency: A systematic review on the optimization strategies with natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 404, 124902. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124902>.

Tagliapietra, B. L., de Melo, B. G., Sanches, E. A., Plata-Oviedo, M., Campelo, P. H., & Pedrosa Silva Clerici, M. T. (2021). From micro to nanoscale: A critical review on the concept, production, characterization, and application of starch nanostructure. *Starch - Stärke*, 73(9-10), 2100079. <https://doi.org/10.1002/star.202100079>

Thakur, S., Pandey, A. K., Verma, K., Shrivastava, A., & Singh, N. (2024). Plant-based protein as an alternative to animal proteins: A review of sources, extraction methods and applications. *International Journal of Food Science & Technology*, 59(1), 488–497. <https://doi.org/10.1111/ijfs.16663>

Torasso, N., Picón, D., Vega Baudrit, J. R., Cervený, S., & Goyanes, S. (2022). Bio-inspired membranes for adsorption of arsenic via immobilized L-Cysteine in highly hydrophilic electrospun nanofibers. *Chemical Engineering Research and Design*, 185, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.042>.

Vergara-Rubio, A., Ribba, L., Picón, D., Candal, R., & Goyanes, S. (2022). A highly efficient nanostructured sorbent of sulfuric acid from ecofriendly electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(5), 2091–2099. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03530>

Xu, J., Zhang, Y., Gutha, Y., & Zhang, W. (2024). Antibacterial property and biocompatibility of Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/ZnO (CS/PVA/ZnO) beads as an efficient adsorbent for Cu(II) removal from aqueous solution. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 156, 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.028>.

Yu, X., Lin, L., Mei, L., Sun, C., Zhu, Z., Du, X., & Chen, P. (2022). Development, characterization, and antioxidant evaluation of corn starch-based composite films containing tea polyphenols. *Journal of Applied Polymer Science*, 139, e51928. <https://doi.org/10.1002/app.51928>

Zhang, L.-H., & Shen, Q. (2020). Fully green poly(vinyl alcohol)/tea polyphenol composites and super anti-ultraviolet and -bacterial properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 305, 1900669. <https://doi.org/10.1002/mame.201900669>.

CAPÍTULO 5: PELÍCULA BICAPA

Resumen

En este capítulo se evaluaron las propiedades fisicoquímicas y funcionales de una película bicapa (denominada Bi) fabricada a partir de los materiales más prometedores del Capítulo 3 y 4. El diseño del material se basó en el electroestirado del sistema precursor de nanopartículas generadas *in situ* en una solución de PVA en extracto acuoso del Capítulo 4 (d-PVA_{TA-NP}) sobre el nanocompuesto a base de almidón con 2% p/p de NPS del Capítulo 3 (S/NPS₂), con el propósito de que la capa en contacto con el alimento posea actividad antioxidante y la externa efecto antimicrobiano. Se estudió el comportamiento del material bicapa en términos de sus propiedades mecánicas, térmicas, susceptibilidad al agua, desintegración en compost, contenido de polifenoles y su liberación frente a distintos simulantes alimentarios y actividad antioxidante, dado que la actividad antimicrobiana es propia de la capa del nanocompuesto a base de almidón y ésta solo se modifica de uno de sus lados. Además, se analizó la migración de Zn²⁺ del nanocompuesto de almidón hacia los simulantes de alimentos a través de la malla electroestirada, determinándose las ventajas de que ésta introduce.

5.1.Introducción

La contaminación microbiana y la oxidación de nutrientes son dos de las principales causas del deterioro de los alimentos durante el procesamiento, almacenamiento, transporte y venta, lo que afecta la seguridad de los productos alimenticios y representa una amenaza para la salud humana (Vetchapitak y col., 2021; Wang y col., 2021, Sun y col., 2022).

Con el fin de mejorar la seguridad de los alimentos y extender su vida útil, un gran número de investigadores se ha dedicado al desarrollo de materiales bicapa, estos materiales pueden cumplir con los requisitos específicos del envasado al combinar diferentes capas con propiedades o funciones complementarias. En particular, pueden incorporar actividad antioxidante y antibacteriana para mejorar la protección y conservación de los productos (Chen y col., 2022; Hernández-García y col., 2022). En Argentina, el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos es pionero en el desarrollo de materiales bicapa empleando dos capas activas

preparadas mediante dos técnicas escalables, como la extrusión y el electroestirado, donde cada capa otorgaba la actividad deseada. Estévez-Areco y col. (2020), estudiaron un material bicapa compuesto por una película extrudida de almidón termoplástico con nanobarras de óxido de zinc y una malla electroestirada de PVA con extracto de romero. La capa de almidón inhibió el crecimiento de *E. Coli*, mientras que la malla presentó actividad antioxidante en un simulante alimentario hidroalcohólico. Gouvêa y col. (2024), desarrollaron una película bicapa combinando una primera capa de almidón termoplástico con celulosa microcristalina obtenida por extrusión y electroestirando nanofibras de quitosano/poli(etileno-co-alcohol vinílico) (CS/EVOH) con ácido gálico sobre la primera capa. Los autores mostraron que la película bicapa mejoró la estabilidad oxidativa en comparación con la capa de almidón termoplástico, y que la adición de ácido gálico en la capa electroestirada generó capacidad antioxidante resaltando su potencial para prolongar la vida útil de los alimentos envasados.

En este contexto, esta tesis propone el diseño de un nuevo material bicapa a partir del electroestirado del sistema precursor d-PVA_{TA-NP} desarrollado en el Capítulo 4, con actividad antioxidante, sobre el nanocompuesto de almidón con 2% p/p de NPS (S/NPS₂) descrito en el Capítulo 3, con actividad antimicrobiana. Este diseño busca obtener un material multifuncional con actividad antimicrobiana y antioxidante con respecto al compuesto de almidón sin detrimento de las propiedades mecánicas y evitando además la migración de zinc hacia el producto.

Este nuevo material bicapa presenta varias mejoras respecto del diseñado previamente por el grupo (Estévez-Areco y col., 2020). Por un lado, en la capa de nanocompuesto de almidón se reemplazaron las nanobarras de óxido de zinc por nanopartículas de ZnO utilizando el propio almidón como agente reductor y estabilizador, con lo cual se maximizó la adhesión interfacial al incorporar las nanopartículas directamente en la matriz de almidón. Por otro lado, se utilizó una fuente distinta de polifenoles y se maximizó la capacidad antioxidante generando las nanopartículas sobre un extracto acuoso de la misma fuente. Esta dispersión, rica en compuestos fenólicos, fue posteriormente electroestirada sobre la capa extrudida, lo que permitió mejorar la funcionalidad de la capa antioxidante respecto de desarrollos anteriores.

El resultado de este nuevo diseño fue una notable compatibilidad entre las capas del material bicapa. La combinación de técnicas escalables como la extrusión y el electroestirado ofrece una prometedora implementación de materiales bicapa activo para envasado respetuosos con el medio ambiente, contribuyendo al desarrollo de películas avanzadas en la industria alimentaria.

5.2. Metodología

5.2.1. Materiales

Los reactivos empleados para la elaboración del material bicapa se corresponden con los utilizados para la fabricación de cada capa, detallados previamente en el Capítulo 3, sección 3.2.1, y en el Capítulo 4, sección 4.2.1.

5.2.2. Preparación del material bicapa

El proceso de obtención de la película bicapa se detalló previamente en el Capítulo 2, sección 2.4.1. Brevemente, el sistema precursor generando una dispersión de nanopartículas ricas en polifenoles generadas *in situ* en una solución de PVA en extracto acuoso (d-PVA_{TA-NP}), estudiado en el Capítulo 4, se electroestiró sobre el nanocompuesto extrudido a base de almidón de mandioca conteniendo 2% p/p de NPS (S/NPS₂), descrito en el Capítulo 3. El material resultante fue termoprensado a 130 °C en una prensa hidráulica y se lo denominó Bi.

El material bicapa y cada una de sus capas se caracterizaron en relación con su morfología utilizando FE-SEM, lo que permitió observar la superficie de fractura criogénica de las películas. También se evaluó su susceptibilidad al agua, la estructura cristalina mediante difracción de rayos X y su composición química por FTIR-ATR. La estabilidad térmica de los materiales fue evaluada por análisis termogravimétrico, y se midió su resistencia mecánica mediante pruebas de tensión uniaxial. Además, se analizó el contenido total de polifenoles liberados en simulantes de alimentos y la actividad antioxidante. Finalmente, se estudió su desintegración en compost comercial y la migración de zinc en simulantes de alimentos. Los detalles experimentales se describen en la sección 2.4.2.

5.3. Resultados y discusión

En esta sección se presenta los resultados obtenidos para el material bicapa Bi y se incluyen, a modo comparativo, los correspondientes a la capa S/NPS₂ y a la malla obtenida con el sistema precursor d-PVA_{TA-NP} (PVA_{TA-NP}) analizados en los Capítulos 3 y 4, respectivamente.

5.3.1. Morfología

Para analizar el efecto del electroestirado del sistema precursor sobre el nanocompuesto a base de almidón, se fotografiaron las superficies de la malla PVA_{TA-NP} , el nanocompuesto S/NPS_2 y el bicapa del lado de la malla (Fig. 5.1). Se puede observar, a simple vista, que la malla es blanca, mientras que el material bicapa toma el color translúcido de la capa extrudida. El color de la malla se origina por la dispersión múltiple de la luz provocada por las diferencias en los índices de refracción entre las nanofibras y su entorno (aire) (Estévez-Areco y col., 2020). La translucidez del bicapa sugiere que, luego del termoprensado, las nanofibras electroestiradas del sistema precursor se integraron parcialmente en la superficie del nanocompuesto de almidón. Como resultado, el aire presente originalmente entre las fibras fue reemplazado por la matriz de almidón, modificando la dispersión de la luz y el índice de refracción de Bi debido a la similitud entre los índices de refracción del almidón y del PVA (1,49 y 1,48, respectivamente) (Cimadoro y col., 2020), lo que favorece una mayor integración óptica entre ambas capas.



Figura 5.1. Fotografías de a) PVA_{TA-NP} , b) S/NPS_2 y c) Bi – lado PVA_{TA-NP} .

Las Figuras 5.2A y 5.2B muestran una comparación del bicapa del lado de la malla antes y después de su termoprensado, respectivamente. La Figura 5.2C muestra una ampliación del efecto del termoprensado, donde se observa que la malla queda totalmente inmersa de acuerdo a lo esperado en las fotografías del material bicapa. Antes del prensado se observa claramente la estructura de nanofibras del mallado (Fig. 5.2A).

Las Figuras 5.2D-G presentan imágenes FE-SEM de la superficie de fractura criogénica del bicapa tomadas antes (D-E) y después (F-G) del proceso de termoprensado, con el propósito de evaluar el impacto de dicho proceso en la morfología de Bi. Antes del prensado, la capa S/NPS_2 tiene un espesor de $(259 \pm 1) \mu m$ y la de la malla $(4 \pm 1) \mu m$. Luego del prensado se evidencia que la malla

se encuentra embebida en el nanocompuesto de almidón debido al proceso de termoprensado (Figura 5.2F). En la Figura 5.2G se muestra una ampliación de una región seleccionada de la micrografía presentada en la Figura 5.2F. En ella se destacan las zonas donde las nanofibras del mallado (señaladas con círculos amarillos) se encuentran embebidas en una zona de la película de almidón. El análisis morfológico resultó fundamental para evaluar la integración de las capas y la distribución de las nanofibras en el bicapa.

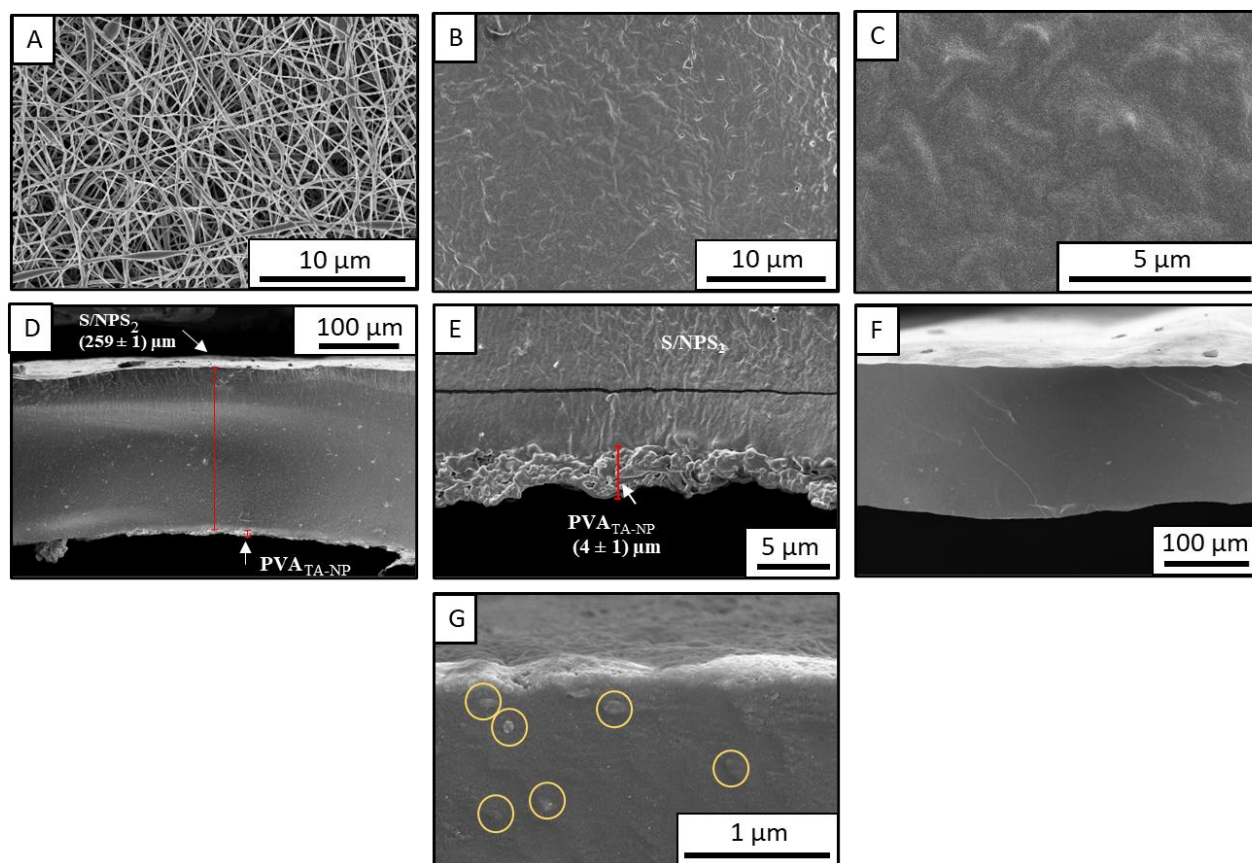


Figura 5.2. Imágenes (FE-SEM) de la superficie de Bi – lado PVA_{TA-NP}: A) y B) muestran la superficie antes y después del proceso de termoprensado, respectivamente, mientras que C) corresponde a una ampliación de la superficie tras dicho tratamiento. Imágenes de la superficie de fractura criogénica del material bicapa: (D-E) antes y (F-G) después del termoprensado, a aumentos de 500x y 25000x, respectivamente, mostrando detalles de la zona donde se depositó la capa de la dispersión electroestirada.

El análisis de ambos lados del material bicapa mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) reveló marcadas diferencias en la topografía superficial. El lado correspondiente a S/NPS₂ (Fig.

5.3A) presentó una topografía con variaciones de altura desde 0,23 hasta 0,76 μm y con una rugosidad media (S_m) de (43 ± 3) nm. En contraste, Bi – lado $\text{PVA}_{\text{TA-NP}}$, presentó un valor de S_m significativamente mayor, resultando de (94 ± 3) nm (Fig. 5.3B) y cambios en la altura desde 0,22 hasta 1,16 μm .

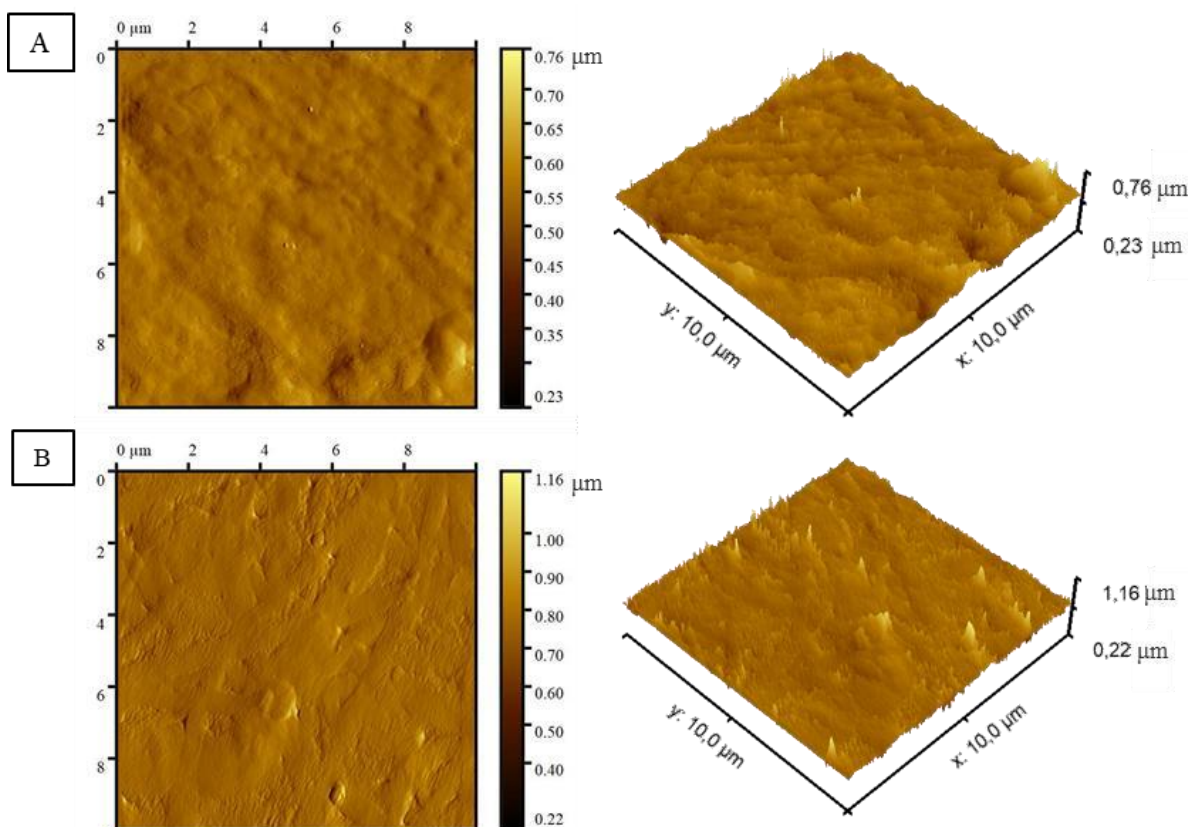


Figura 5.3. Imágenes de AFM (10 μm x 10 μm): A) Bi- lado S/NPS_2 y B) Bi – lado $\text{PVA}_{\text{TA-NP}}$.

Notar que la escala entre las figuras A) y B) son diferentes.

5.3.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Se analizaron los espectros FTIR-ATR de la malla de $\text{PVA}_{\text{TA-NP}}$ y del material bicapa de ambos lados (Fig. 5.4A). El espectro del material bicapa del lado de la capa S/NPS_2 no presentó diferencias significativas respecto de la película del nanocompuesto, indicando que el tratamiento de termoprensado no introdujo cambios significativos en los grupos funcionales. El espectro de Bi

del lado de la malla muestra una combinación entre los espectros del material Bi – lado S/NPS₂ y el de PVA_{TA-NP}. En particular se observa una marcada diferencia en la banda de 1448 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de los grupos hidroxilo asociada a la presencia de los polifenoles del té negro (Fig. 5.4B).

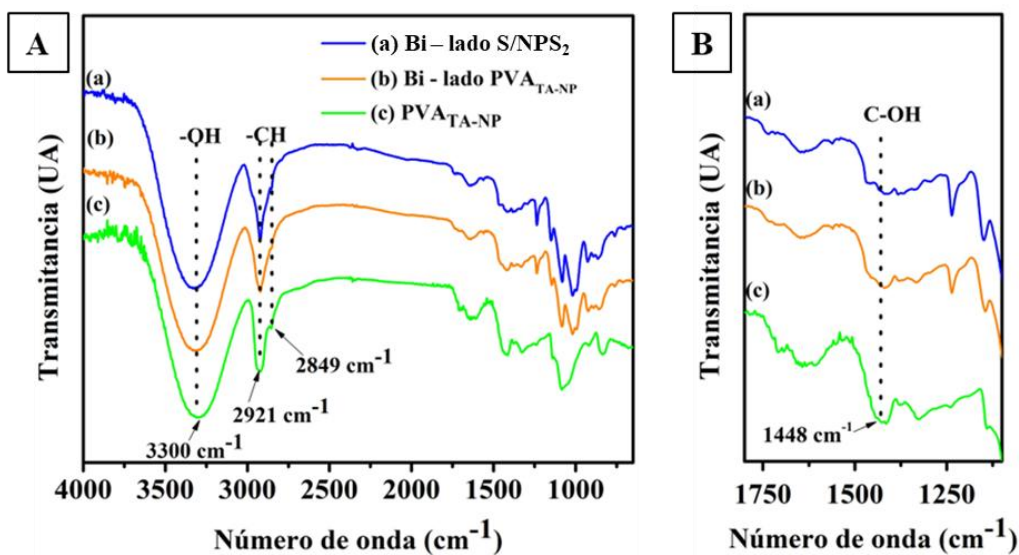


Figura 5.4. Espectros FTIR-ATR de (a) Bi - lado S/NPS₂, (b) Bi - lado PVA_{TA-NP} y (c) PVA_{TA-NP} en diferentes rangos de número de onda: (A) de 4000 a 650 cm⁻¹ y (B) de 1800 a 1100 cm⁻¹.

5.3.3. Análisis termogravimétrico

En la Figura 5.5A se muestran las curvas de pérdida de masa del material bicapa, S/NPS₂ y PVA_{TA-NP}, en el rango de 40 - 800 °C, y en la Figura 5.5B se exhiben las derivadas de las curvas de pérdida de masa en el rango de 210 - 330 °C. El material bicapa presenta un comportamiento de degradación térmica similar al de la película S/NPS₂, lo que es esperable dado a la influencia predominante de esta en el material, considerando que el volumen del compuesto generado por la malla inmersa en el almidón ocupa menos del 2% del volumen total del bicapa.

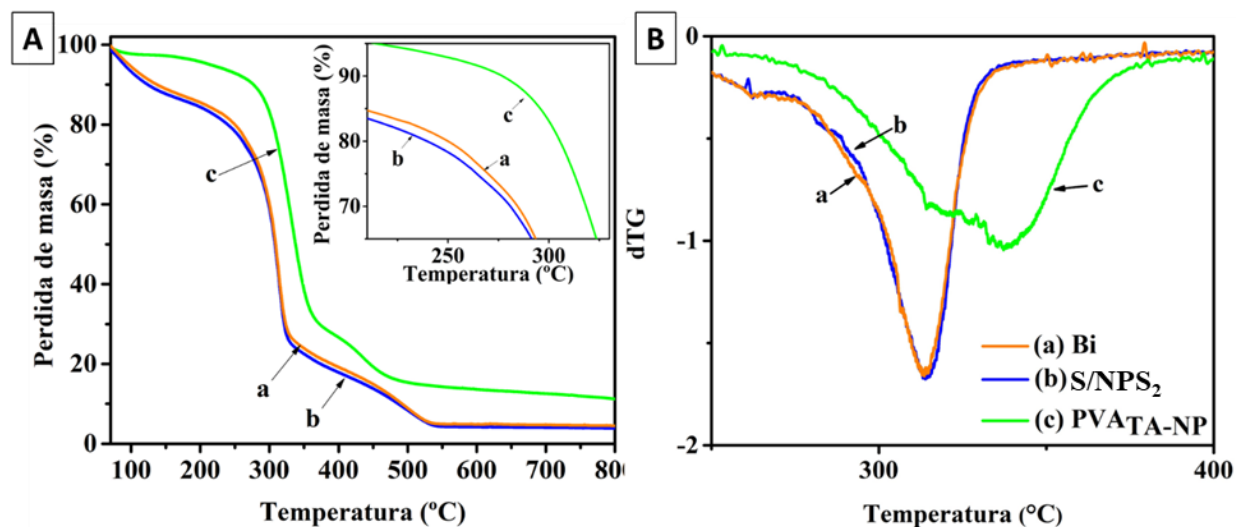


Figure 5.5. A) Curvas de pérdida de masa obtenidas del ensayo de TGA desde 40 - 800 °C con una ampliación desde 210 - 330 °C y B) Derivada de la curva de pérdida de masa desde 250 - 400 °C de a) Bi, b) S/NPS₂ y c) PVA_{TA-NP}.

5.3.4. Estructura cristalina

Se realizó el análisis de difracción de rayos X de la malla PVA_{TA-NP} y del material bicapa por ambos lados. Bi del lado de la capa S/NPS₂ no mostró diferencias significativas respecto del nanocompuesto a base de almidón (Fig. 5.6). Este comportamiento se explica por la naturaleza del ensayo que utiliza radiación Cu-K α (8,04 KeV), la cual en materiales blandos penetra en el orden de 100 μ m, dependiendo de la densidad y composición del material (Clady y col., 2025). Del lado de la malla se observa un hombro alrededor de $2\theta = 19,8^\circ$, que no se observa en el patrón de difracción del Bi – lado S/NPS₂. Esta leve diferencia está asociada a la presencia de la malla de PVA_{TA-NP}.

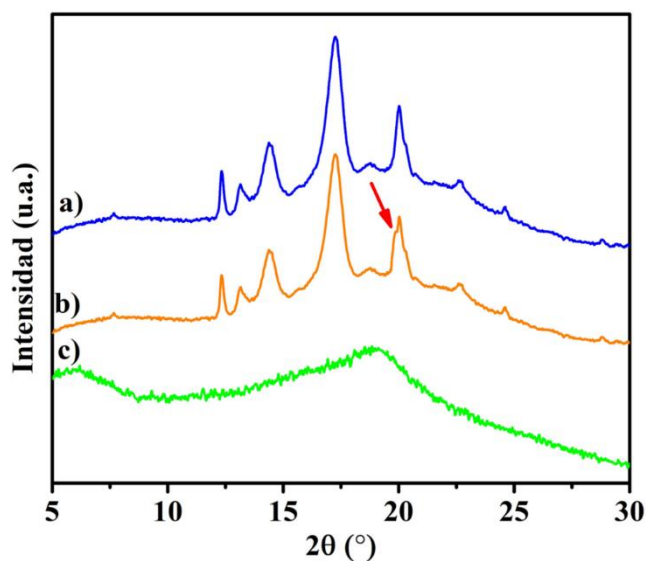


Figura 5.6. Difractograma de rayos X de: a) Bi - lado S/NPS₂, b) Bi - lado PVA_{TA-NP} y c) PVA_{TA-NP}.

5.3.5. Susceptibilidad al agua

La Tabla 5.1 presenta los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP), contenido de humedad (MC) y solubilidad en agua (WS) en la película S/NPS₂ y el material bicapa.

La incorporación del mallado electroestirado en el nanocompuesto de almidón condujo a una disminución significativa en WVP respecto de la película de S/NPS₂ (ver Capítulo 3, sección 3.3.2.5). Este efecto se debe a que PVA_{TA-NP} contribuye a la formación de un camino tortuoso, dificultando el paso de las moléculas de agua (Cui y col., 2021; Estévez-Areco y col., 2020). Es importante mencionar que esto se debe a la penetración de la malla en el material a base de almidón formando un nuevo compuesto con una estructura de fibras (Capítulo 2, sección 2.4.2.7), ya que en sí la malla es una estructura altamente porosa.

Respecto de MC y WS, los resultados de Bi no mostraron diferencias significativas con los de S/NPS₂, indicando que la incorporación del mallado electroestirado no afecta estos parámetros, probablemente debido a que son ensayos en volumen y la capa ocupa apenas el 1,5% del volumen del bicapa.

Tabla 5.1. Permeabilidad al vapor de agua (WVP), contenido de humedad (MC) y solubilidad en agua (WS) determinados para el material bicapa y los materiales que conforman cada capa.

Material	WVP (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)	MC (%)	WS (%)
S/NPS ₂	5,0±1,1 ^a	16,7±1,1 ^a	29±2 ^a
Bi	1,5±0,4 ^b	16,4±1,2 ^a	27±4 ^a

^{a,b} Letras diferentes en la misma fila representan diferencia significativa, respectivamente (p < 0,05).

La Tabla 5.2 presenta los valores del ángulo de contacto empleando agua (θ_A) y diferentes simulantes de alimentos: lipofílico (θ_L), hidrofílico (θ_H) y ácido (θ_{Ac}) en ambos lados del material bicapa. Los valores del ángulo de contacto no mostraron diferencias significativas independientemente del tipo de simulantes o de la capa evaluada, con excepción del simulante lipofílico evaluado sobre el material bicapa del lado de la malla (Tabla 5.2). Posiblemente esto sea consecuencia de dos efectos: la rugosidad del material y la diferencia de polaridad entre el material y el simulante lipofílico.

Tabla 5.2. Ángulo de contacto medidos con agua (θ_A) y con simulantes alimentarios lipofílicos (θ_L), hidrofílicos (θ_H) y ácidos (θ_{Ac}), determinados para el material bicapa y los materiales que conforman cada capa.

Material	θ_A (°)	θ_L (°)	θ_H (°)	θ_{Ac} (°)
Bi – lado S/NPS ₂	40±6 ^{a,1}	43±6 ^{a,1}	42±5 ^{a,1}	39±6 ^{a,1}
Bi – lado PVA _{TA-NP}	30±6 ^{a,1}	46±5 ^{b,1}	32±5 ^{a,1}	28±6 ^{a,1}

^{a,b y 1,2} Letras y números diferentes en la misma fila y columnas representan diferencia significativa, respectivamente (p < 0,05).

5.3.6.Opacidad

El material bicapa no mostró diferencias significativas en la opacidad con respecto a la película S/NPS₂, (Tabla 5.3). Este resultado era esperable dado que la opacidad se determina en función de la luz que atraviesa la muestra, y en el material bicapa, la malla se encuentra embebida en la capa del almidón, sin interferir de manera directa en el paso de luz. Los resultados son consistentes con las imágenes fotográficas de las películas, donde se notó que el Bi del lado PVA_{TA-NP} resultó translúcido como S/NPS₂, y las observaciones microscópicas, donde se reflejó que la malla está parcialmente inmersa en la capa del nanocompuesto de almidón.

Tabla 5.3. Opacidad (OP) del material bicapa y los materiales que conforman cada capa.

Material	OP (UA/mm)
S/NPS ₂	2,4±0,2 ^a
Bi	2,8±0,2 ^a
PVA _{TA-NP}	86±16 ^b

^{a,b} Letras diferentes en la misma columna representan diferencia significativa ($p < 0,05$).

5.3.7.Tensión uniaxial

La Figura 5.7 muestra las curvas de tensión (σ)-deformación (ϵ) de S/NPS₂, Bi y PVA_{TA-NP}, y los valores de los parámetros correspondientes se presentan en la Tabla 5.4. El comportamiento elastoplástico del bicapa es similar al de la película S/NPS₂ pero presenta una deformación a rotura (ϵ_b) del orden de un 25% mayor. En cuanto a la tensión de rotura ésta muestra un incremento del orden del 30% mientras que el módulo elástico aumenta en un 10%. El aumento en la ϵ_b y σ_b se ve reflejado en un incremento del 50% en la tenacidad (Tabla 5.4). Estos resultados sugieren que la incorporación de las nanofibras de PVA con polifenoles contribuye a la capacidad del material para deformarse antes de romperse, favoreciendo la disipación de energía durante el proceso de tracción.

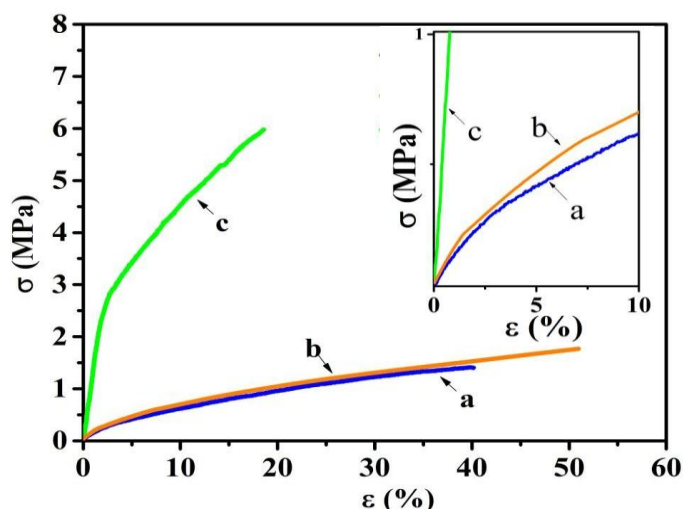


Figura 5.7. Curvas de tensión (σ) - deformación (ϵ) de a) S/NPS₂, b) Bi y c) PVA_{TA-NP}.

Tabla 5.4. Módulo de Young (E), deformación a rotura (ϵ_b), tensión de rotura (σ_b) y tenacidad tensil (T) para todas las muestras evaluadas.

Material	E (MPa)	ϵ_b (%) $[\pm 3]$	σ_b (MPa)	T (MJ m ⁻³)
S/NPS ₂	12,1 $\pm$ 0,6 ^a	40 ^a	1,41 $\pm$ 0,04 ^a	0,36 $\pm$ 0,02 ^a
Bi	13,3 $\pm$ 0,7 ^b	51 ^b	1,86 $\pm$ 0,09 ^b	0,55 $\pm$ 0,02 ^b
PVA _{TA-NP}	108 $\pm$ 6 ^c	19 ^c	6,1 $\pm$ 0,4 ^c	0,77 $\pm$ 0,03 ^c

^{a-c} Letras diferentes en la misma columna representan diferencia significativa ($p < 0,05$).

El incremento del módulo del bicapa puede explicarse aplicando una estrategia basada en la regla de mezclas para materiales laminados en condiciones de isodeformación (Capítulo 2, sección 2.4.2.7). El bicapa está compuesto por dos láminas, una que es solo el material S/NPS₂ y otra, que es la combinación entre la película S/NPS₂ y la malla electroestirada, denominada C en el esquema de la Figura 5.8. En esta capa C, la malla está inmersa en la película S/NPS₂ actuando como un compuesto con fibras (Fig. 5.8).

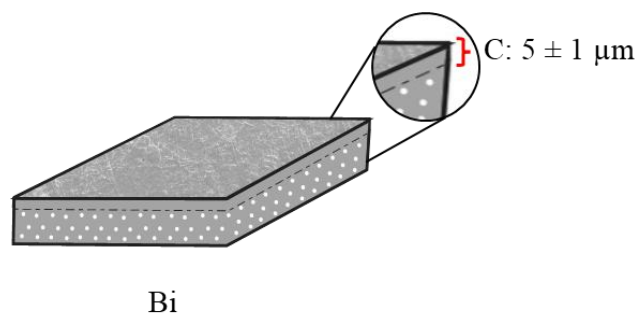


Figura 5.8. Ilustración del material bicapa, donde se muestra la estrategia del análisis de C como un material compuesto.

Para este análisis, se consideraron los valores experimentales de E obtenidos para S/NPS_2 , PVA_{TA-NP} y Bi (Tabla 5.4). A partir de estos datos, se calculó el módulo de Young del compuesto, mediante la regla de mezclas para materiales sometidos a isodeformación, siguiendo la Ec. 2.15 del Capítulo 2 (sección 2.4.2.7). Como resultado, el módulo estimado del material bicapa fue $(13,6 \pm 1,6)$ MPa, mientras que el valor experimental fue $(13,3 \pm 0,3)$ MPa (Tabla 5.4). Esto demuestra que la regla de mezclas ofreció una aproximación adecuada para este cálculo, a pesar de que generalmente se considera una sobreestimación del módulo. Esta aproximación sugiere que la incorporación del mallado de nanofibras en S/NPS_2 conduce a la formación de un material que se comporta como un compuesto reforzado en la región en donde la malla está inmersa.

5.3.8.Desintegración en compost

De acuerdo con la Figura 5.9, el material bicapa y S/NPS_2 experimentaron una desintegración en compost casi total en un período de 42 días. No se pudo evaluar la degradación de PVA_{TA-NP} por la falta de un consorcio bacteriano adecuado (Liu y col., 2019; Wu y col., 2019). Sin embargo, los resultados del material bicapa revelan que las nanofibras electroestiradas no influyen significativamente en la capacidad de degradación en compost del material bicapa. Este comportamiento surge posiblemente de la fina capa de mallado formado en Bi.

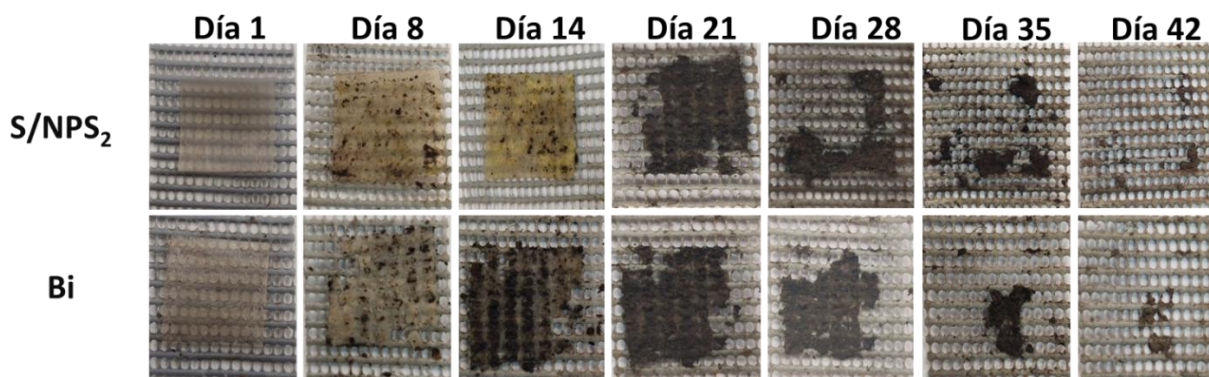


Figura 5.9. Registro fotográfico de la desintegración en compost de S/NPS₂ y Bi. La malla no fue evaluada por falta de un completo bacteriano adecuado.

5.3.9. Contenido total de polifenoles y actividad antioxidante

El contenido total de polifenoles extraídos (CTPE) del material bicapa fue de $(0,46 \pm 0,08)$ mg GAE/g de Bi. Por otro lado, la actividad antioxidante del material bicapa, atribuible exclusivamente a los polifenoles en la malla electroestirada fue de $(1,8 \pm 0,7)$ $\mu\text{mol/g}$ de Bi, inferior a la registrada en la malla PVA_{TA-NP} $((155 \pm 3) \mu\text{mol/g}$ de malla, Capítulo 4, Tabla 4.4). Esta diferencia en el CTPE y en la actividad antioxidante puede explicarse por el cambio en el entorno fisicoquímico de las nanofibras. Mientras que en el caso de la malla PVA_{TA-NP} las fibras están en contacto directo con el medio de extracción, en el sistema bicapa estas se encuentran embebidas en la película de almidón, lo que puede limitar la difusión de los polifenoles. Además, es posible que se produzcan interacciones entre los polifenoles y los iones Zn^{2+} presentes, que podrían afectar tanto su disponibilidad como su capacidad antioxidante.

5.3.10. Migración de Zn^{2+}

Se evaluó la migración de Zn^{2+} desde la capa S/NPS₂ hacia el simulante lipofílico, a través del compuesto C (región de la malla inmersa en el nanocompuesto S/NPS₂). El experimento se pensó considerando a Bi como un envase cuya capa PVA_{TA-NP} esté en contacto con el alimento y S/NPS₂ con el ambiente. En ese contexto, se deseó conocer la posibilidad de la migración de iones Zn^{2+} desde la capa del nanocompuesto de almidón hacia el alimento.

Para ello, se colocó el bicapa del lado de la malla en contacto con el simulante, de modo que

cualquier transferencia de Zn^{2+} debía atravesar la capa de la malla tal como se describe con más detalle en el Capítulo 2, sección 2.4.2.10. No se detectó migración de Zn^{2+} desde el material bicapa hacia el simulante de alimentos en los diferentes tiempos del ensayo (Tabla 5.5). Esto evidencia que la incorporación de la malla limitó la migración de las nanopartículas de zinc observada en S/NPS₂ a las 48 h y 72 h de ensayo, indicando que la malla actúa eficazmente como una barrera física. La migración que podría existir de Zn^{+2} dentro del compuesto C hacia el simulante es inferior al límite de detección.

Tabla 5.5. Resultados del ensayo de migración de Zn^{2+} en el simulante lipofílico (D1).

Material	Tiempo (h)	Migración de Zn (%)
Bi	24	No detectado
	48	No detectado
	72	No detectado
S/NPS ₂	24	No detectado
	48	0,61 ± 0,04 ^a
	72	0,63 ± 0,02 ^a

^{a,b} Letras diferentes en la misma columna representan diferencia significativa ($p < 0,05$).

5.4.Conclusiones parciales

La estrategia diseñada, que consistió en electroestirar una delgada malla de alcohol polivinílico (PVA) con nanopartículas ricas en polifenoles de té negro sobre una película de S/NPS₂, seguida de un proceso de termoprensado, resultó en la obtención de un material bicapa con excelente integración entre las capas. La incorporación de la malla electroestirada en la película a base de almidón modificó la morfología superficial del material bicapa del lado de la malla, lo que se reflejó en un incremento de la rugosidad con respecto a la superficie del bicapa por el lado del nanocompuesto de almidón.

Por otro lado, los valores obtenidos para el contenido de humedad (MC) y la solubilidad en agua (WS) no fueron modificados significativamente por la presencia de la malla. Sin embargo, los valores de WVP se redujeron significativamente, mostrando una disminución de 70%, atribuida a

la generación de un recorrido tortuoso que restringe el paso de las moléculas de agua a través del material. La mejora en la WVP se vio acompañada por la ausencia de migración de las nanopartículas de óxido de zinc hacia los simulantes de alimentos en concentraciones detectables, lo que sugiere que la estructura del material bicapa no solo reduce la difusión de vapor, sino que también actúa como una barrera física eficaz, lo que limita el desplazamiento a través del espesor del material. Además, se observó que tanto la desintegración en compost como el contenido de polifenoles y la actividad antioxidante de la capa electroestirada, previamente evaluadas de forma individual, se conservaron al integrarse en el sistema bicapa. Por otro lado, la capacidad bactericida del bicapa se mantiene dado que una de las capas de este material es la película de almidón con nanopartículas de óxido de zinc, sin modificaciones por la capa de PVA electroestirada.

La incorporación de la malla de PVA en la capa de almidón incrementó la deformación a rotura (~25%) y la tenacidad tensil (50%), en comparación con el nanocompuesto S/NPS₂.

En conjunto, los resultados resaltan la principal ventaja del material desarrollado, la cual radica en su capacidad para restringir la migración de nanopartículas de óxido de zinc hacia los alimentos, sin comprometer las propiedades funcionales específicas de cada capa. Además, el material desarrollado presenta una importante mejora en cuanto a la barrera al vapor de agua, incrementando levemente los valores de módulo elástico, deformación y tensión a rotura.

El bicapa permite extender la vida útil del alimento, al ofrecer una barrera efectiva frente contaminantes externos gracias a la capa con actividad bactericida. Estos resultados resaltan el potencial de este material en el desarrollo de envases activos con propiedades innovadoras, contribuyendo no solo a la reducción del desperdicio de alimentos, sino también, al impulso de soluciones sostenibles y biodegradables en la industria de envases.

5.5.Referencias

- Cheng, Y., Gao, S., Wang, W., Hou, H., & Lim, L.-T. (2022). Low temperature extrusion blown ϵ -polylysine hydrochloride-loaded starch/gelatin edible antimicrobial films. *Carbohydrate Polymers*, 278, 118990. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118990>
- Cimadoro, J., & Goyanes, S. (2020). Reversible swelling as a strategy in the development of smart membranes from electrospun polyvinyl alcohol nanofiber mats. *Journal of Polymer Science*, 58(7), 737–746. <https://doi.org/10.1002/pol.20190156>.

- Clady, R., Ferré, A., Peyrusse, O., Sentis, M., & Utéza, O. (2025). K α X-ray source size based on high-intensity femtosecond laser-solid interaction: generation and applications. *High-Power Laser Ablation VIII*, Santa Fe, France, February 2024. <https://doi.org/10.1117/12.3012757>.
- Cui, C., Ji, N., Wang, Y., Xiong, L., & Sun, Q. (2021). Bioactive and intelligent starch-based films: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 116, 854–869. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.024>.
- Estévez-Areco, S., Guz, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2020). Active bilayer films based on cassava starch incorporating ZnO nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract. *Food Hydrocolloids*, 108, 106054. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106054>.
- Gouvêa, R. F., & Andrade, C. T. (2024). Development of bilayer polysaccharide-based films combining extrusion and electrospinning for active food packaging. *Polysaccharides*, 5(2), 129–141. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides5020010>.
- Hernández-García, E., Vargas, M., & Chiralt, A. (2022). Starch-polyester bilayer films with phenolic acids for pork meat preservation. *Food Chemistry*, 385, 132650. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132650>.
- Sun, X., Xu, D., Yu, H., Liu, D., Li, M., & Wang, Z. (2022). Recent advances in natural polymer-based food packaging films: Innovations, functionality, and sustainability. *Trends in Food Science & Technology*, 119, 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.11.037>.
- Wang, B., Sui, J., Yu, B., Yuan, C., Guo, L., Abd El-Aty, A. M., et al. (2021). Physicochemical properties and antibacterial activity of corn starch-based films incorporated with *Zanthoxylum bungeanum* essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 254, 117314. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117314>.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1. Conclusiones generales

En esta tesis se generó conocimiento científico-tecnológico relacionado con la fabricación de materiales biodegradables que se alineen con los nuevos desafíos y avances tecnológicos en la industria del envasado de alimentos. En este sentido, se demostró que las metodologías elegidas tanto desde los insumos como desde los procesos fueron adecuadas para obtener materiales con las funcionalidades esperadas en los objetivos planteados. En particular, los resultados evidenciaron que tanto la extrusión de boquilla plana seguida de calandrado como el electroestirado son técnicas efectivas para la producción de materiales nanocompuestos, que pueden actuar como antimicrobianos y/o liberar antioxidantes.

La síntesis de nanopartículas recubiertas con almidón de mandioca desarrolladas en esta tesis resultó la respuesta más efectiva para lograr una homogénea dispersión y una buena adhesión a una matriz a base de almidón de la misma fuente botánica. Todos los nanocompuestos desarrollados por extrusión de boquilla plana seguido de calandrado exhibieron actividad antimicrobiana frente a *E. Coli*. La respuesta más efectiva en cuanto a las propiedades mecánicas se obtuvo con la incorporación de 2% p/p y de 5% p/p de NPS, con incrementos en los valores del módulo de Young, tensión de rotura y tenacidad, y sin cambios relevantes en la deformación a rotura. La mayor concentración de NPS (5% p/p) confirió protección contra radiación UV-B y UV-C e incrementó la estabilidad térmica de las películas. Sin embargo, a diferencia del resto de los nanocompuestos, este material no logró desintegrarse completamente a los 35 días de ensayo y mostró una peor respuesta en cuanto a la permeabilidad al vapor de agua como consecuencia de la presencia de partículas parcialmente ancladas y de aglomerados.

Se demostró que sintetizar nanopartículas de polifenoles de té negro empleando como solvente un extracto etanólico y como cosolvente un extracto acuoso a partir de hebras comerciales de té negro fue una estrategia que condujo a una dispersión de PVA donde se maximizó la concentración de polifenoles. La metodología aplicada aseguró una integración homogénea del principio activo en los mallados de PVA, manteniendo la estabilidad de los polifenoles y preservando las propiedades características de los extractos de partida. Gracias a la elección de la fuente de polifenoles, soportó adecuadamente el tratamiento térmico de insolubilización de la malla electroestirada de PVA_{TA}.

NP. Los mallados de nanofibras desarrollados mostraron tener actividad antioxidante y una liberación de los polifenoles sostenida en el tiempo.

La combinación de extrusión de boquilla plana seguida de calandrado con el electroestirado permitió desarrollar un sistema bicapa con una adherencia efectiva entre capas, obtenida mediante la integración del mallado en el nanocompuesto de almidón mediante un proceso de termoprensado. La estrategia aplicada condujo a una película bicapa que conservó la funcionalidad individual de cada capa, y mantuvo su integridad estructural y su capacidad de desintegración en compost vegetal. También, mejoró su resistencia mecánica en comparación con la capa de nanocompuesto de almidón extrudida y evitó la migración de nanopartículas de zinc desde la capa de almidón hacia la malla de PVA.

Finalmente, la sinergia entre estas técnicas escalables para la producción de materiales poliméricos representa un enfoque innovador y sostenible en el diseño de envases funcionales. Los resultados de esta investigación destacan el potencial de estos materiales para satisfacer las demandas del mercado actual, promoviendo soluciones responsables y eficientes que respondan a los desafíos de la industria del envasado y/o alimentos.

6.2. Perspectivas futuras

La tesis generó una línea de trabajo que debe ser profundizada para optimizar las propiedades requeridas en su aplicación como envases. En particular, disminuir la hidrofiliidad en la matriz de almidón, posiblemente a partir de su combinación con otros polímeros. Además, esto puede contribuir para obtener materiales por la técnica de extrusión seguida de soplado, metodología empleada comúnmente en la fabricación de envases. El electroestirado sobre una lámina conformada es factible actualmente en los equipos industriales, sin embargo, esta tesis requiere la evaluación de estos bicapas como envoltorio de diferentes alimentos, en particular, y según los resultados obtenidos, se propone comenzar con quesos.

Esta tesis dio origen a los siguientes trabajos:

Artículos publicados

-Quintero-Borregales, L.M; Vergara-Rubio, M.A; Santos, A.; Famá, L. & Goyanes, S.

(2023). Black tea extracts/polyvinyl alcohol active nanofibers electrospun mats with sustained release of polyphenols for food packaging applications” *Polymers*. 15(5), 1311. <https://doi.org/10.3390/polym15051311>

-Quintero-Borregales, L.M; Guz, L; Famá, L. & Goyanes, S. (2023). Properties of starch- based nanocomposites with starch-coated ZnONP obtained by flat-die extrusion. *Starch*. (2023). DOI:10.1002/star.202200190

Capítulos de libro

-González-Seligra, P.; Quintero-Borregales, L.M.; Ribba, L.; Famá, L.; & Goyanes, S.; (2024). Chapter 9: Nanostarch filled polymer nanocomposites en *Chemical Physics of Polymer Nanocomposites: "Processing, Morphology and Applications"*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527837021.ch9>

-Quintero-Borregales, L.M.; Famá, L. & Goyanes, S. (2021). Chapter 10: Containers for encapsulation of aroma/flavour for food applications in *Micro and nanocontainers for smart applications*. Springer nature. https://doi.org/10.1007/978-981-16-8146-2_16

Trabajos presentados en congresos

-Desarrollo de películas bicapa biodegradables y activas para envases de alimentos. XII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET, Buenos Aires, Argentina, 6 al 9 de agosto de 2024.

-Cinética de liberación de polifenoles de té negro desde mallas nanofibrosas electrohiladas de alcohol polivinílico (PVA) en diversos simulantes. Poster presentado en el 11° Congreso Mundial de Ingeniería Química. Buenos Aires, Argentina, 4 al 8 de junio de 2023.

-Efecto de la incorporación de nanopartículas de ZnO sintetizadas mediante métodos verdes en nanocompuestos de almidón de mandioca para aplicaciones en envases. poster presentado en Workshop sobre Fronteras en Nanobiotecnología, Buenos Aires, Argentina, 4 al 8 de junio de 2022.

-Evaluación del uso de NP en nanocompuestos de almidón para aplicaciones en envases. Poster presentado en 6th Green and Sustainable Chemistry Conference. Online, live and on-demand ELSEVIER, 16 al 18 de noviembre de 2021.

-Evaluación del efecto de nanopartículas de ZnO en nanocompuestos de almidón para aplicaciones en envases. Poster presentado en la Conferencia de Ingeniería Argentina y Latinoamericana, 5 al 7 de octubre de 2021.

Comentarios finales de la autora

Esta tesis estuvo interrumpida por la pandemia, durante la cual participe en conjunto con el grupo de investigación de los siguientes desarrollos:

-Adenda al convenio de Licencia de Know How exclusiva CONVE-2021-36763688 APN- CONICET-MCT entre CONICET, FCEN-UBA, UNSAM (licenciantes) y empresa Kovi SRL (licenciataria). Adenda de tecnología licenciada incluyendo barbijos de uso médico e indumentaria de protección y textil con activos. 27 de abril 2021 Producto licenciado y actualmente comercializado Atom Protect.

-Licencia de Know How exclusiva IF-2020-50466976-APN-GVT-CONICET entre CONICET, FCEN-UBA, UNSAM (licenciantes) y empresa Kovi SRL (licenciataria). Tecnología Licenciada: telas de algodón poliéster para barbijos con componentes antibacterias, fungicidad y antivirales para ser utilizados por la población. 02 de agosto de 2020. Producto licenciado y actualmente comercializado Atom Protect.

-Desarrollo y formulación de procesos para fabricación de respirador (máscara) tipo N95. Convocatoria de Ideas-Proyecto COVID-19. Identificación de proyecto: 016 IP 987 IR: Ana María Llois.

CAPÍTULO 7: BARBIJOS ATOM PROTECT

Resumen

Este capítulo surge del trabajo realizado durante la pandemia de COVID-19, alineándose con los esfuerzos científicos en Argentina para contribuir con herramientas eficientes a la mitigación de la propagación del virus SARS-CoV-2. Se describe una innovación en materiales de protección facial, enfocada en sistemas activos para telas de barbijos, diseñados para reducir la transmisión de virus, bacterias y hongos. Esta solución se basa en el conocimiento adquirido durante la tesis, incluyendo el desarrollo de nanocompuestos activos. El proyecto dio lugar a la obtención de un recubrimiento polimérico enriquecido con nanopartículas metálicas activas y a su aplicación sobre telas comerciales de algodón-poliéster, posibilitando la producción de barbijos con propiedades viricidas, bactericidas y fungicidas, que demostraron una efectividad del 99,9 % contra el virus SARS-CoV-2, manteniendo su funcionalidad tras múltiples lavados.

La tecnología fue transferida con éxito al sector privado y los barbijos fueron comercializados bajo la marca AtomProtect. Este desarrollo obtuvo importantes reconocimientos, incluyendo el premio al Producto Innovador en el Concurso Nacional de Innovaciones, 1era mención, INNOVAR 2022, y una distinción de la Asociación Física Argentina por su contribución tecnológica.

Este logro refleja cómo la investigación científica y el desarrollo tecnológico pueden responder a desafíos globales, integrando conocimientos avanzados para crear productos funcionales que impacten positivamente tanto en la sociedad como en la industria.

7.1.Introducción

Entre el 2000 y el 2019, el mundo experimentó seis brotes pandémicos y epidémicos significativos, incluyendo el Síndrome Respiratorio Agudo Severo (SARS), la influenza H1N1, el Síndrome Respiratorio de Oriente Medio (MERS), la epidemia de ébola en África Occidental, la fiebre por Zika y la influenza aviar. Sin embargo, ninguno de estos eventos alcanzó la magnitud ni el impacto generalizado del nuevo coronavirus (COVID-19). La enfermedad, declarada pandemia el 13 de marzo de 2020 por la Organización Mundial de la Salud (OMS), se caracterizó por su rápida aparición y propagación, convirtiéndose en el desafío global inédito del siglo. La mayoría de los

países implementaron medidas de distanciamiento social y redujeron drásticamente las actividades económicas, mientras que la comunidad científica se movilizó para enfrentar la crisis (Zhu y col., 2020).

El COVID-19, causado por el coronavirus SARS-CoV-2, se diseminó rápidamente a nivel global, estableciéndose como una crisis de salud pública sin precedentes en el siglo XXI. La transmisión del virus ocurrió principalmente a través de aerosoles, gotas respiratorias y contacto con superficies contaminadas. Para mitigar la propagación del virus, se implementaron diversas estrategias de salud pública, que incluyeron el uso generalizado de equipos de protección personal (EPP), especialmente barbijos. Las mascarillas quirúrgicas resultaron eficaces en la filtración de gotas, aunque limitaron la retención de partículas más pequeñas (Prather y col., 2020; Gandhi y col., 2020). Por su parte, las mascarillas N95 proporcionaron una eficiencia superior en la filtración, pero presentaron desafíos en cuanto a disponibilidad y comodidad para su uso prolongado. La escasez de EPP llevó a la popularización de los tapabocas de tela, que ofrecieron niveles de protección variables según la calidad de los materiales y el diseño (Javid y col., 2020). Los compuestos antimicrobianos, como la plata y el cobre, captaron un considerable interés en la investigación por su potencial en la mitigación de infecciones. La plata, conocida por sus propiedades antimicrobianas, demostró eficacia contra diversas bacterias y hongos. El cobre no solo mostró actividad antibacteriana, sino también eficacia antiviral, posicionándose como un material valioso para la fabricación de EPP (Garza-Cervantes y col., 2020; Gudikandula & Charya Maringanti, 2016; (Borkow y col., 2021; Borkow & Gabbay, 2005). Asimismo, el cloruro de benzalconio, un compuesto cuaternario de amonio, mostró eficacia en la inactivación de varios patógenos y se incorporó en ciertos productos para aumentar su efectividad (Carvalho y col., 2023). La necesidad de liberar componentes citoplasmáticos que podrían contribuir a la neutralización del virus condujo al desarrollo de materiales filtrantes y protectores, y a una comprensión más profunda de cómo los agentes antimicrobianos podían mejorar la seguridad y eficacia de los productos destinados a la protección respiratoria.

La intersección de la ciencia, la innovación tecnológica y la necesidad de soluciones efectivas, permitió el desarrollo de productos que no solo ofrecieron protección, sino que también enriquecieron la comprensión de los mecanismos de transmisión y control del virus. La investigación y el desarrollo en esta área continúan siendo vitales para enfrentar futuras crisis de salud pública y para formular estrategias efectivas en la gestión de enfermedades infecciosas.

Este capítulo describe los avances realizados en el contexto de la pandemia de COVID-19, enfatizando el papel de las tecnologías emergentes y su aplicación en la protección respiratoria.

7.2. Metodología

7.2.1. Telas activas de algodón-poliéster

Este desarrollo se centró en la preparación de soluciones activas para su impregnación en tejidos comerciales, que incorpora nanopartículas de plata o iones de cobre dispersos en un polímero biodegradable y biocompatible. Se diseñó un método que permitió la integración y fijación de esta solución en las fibras de telas de algodón-poliéster, garantizando que no se produjera la migración durante el lavado, lo que preserva las propiedades antivirales, antifúngicas y antibacterianas del material.

Aunque los detalles de la preparación de la solución y del método de impregnación son confidenciales por razones de secreto industrial, se proporcionará una descripción general del proceso, tanto a nivel de laboratorio como en la planta de producción.

7.2.1.1. Elección del polímero

Para incorporar los compuestos activos en las fibras textiles, se optó por una solución polimérica cuidadosamente seleccionada. El material se eligió con base en su sostenibilidad ambiental y seguridad para el contacto con la piel, garantizando su uso sin riesgos. Además, su compatibilidad con las nanopartículas fue un factor esencial, ya que debía facilitar una dispersión uniforme sin provocar reacciones indeseables con los demás componentes de la formulación. El polímero seleccionado presentaba una amplia aceptación en la industria textil, asegurando su adaptabilidad al tipo de tela empleada y la viabilidad de su uso en procesos a escala industrial. Su disponibilidad comercial y costo accesible reforzaron esta decisión, permitiendo que el desarrollo fuera económicamente viable.

En términos moleculares, el material ofrecía una solubilidad adecuada en agua para formar mezclas homogéneas. Al mismo tiempo, su estructura química garantizaba un anclaje efectivo a las fibras textiles, preservando la funcionalidad de los compuestos activos a largo plazo.

7.2.1.2. Soluciones activas con propiedades antivirales, bactericidas y fungicida.

Una vez seleccionado el polímero adecuado para el desarrollo del proyecto, se llevaron a cabo ensayos a escala de laboratorio con el fin de optimizar el método de síntesis de nanopartículas de plata y de la incorporación de iones de cobre en la solución polimérica. Este proceso resultó fundamental para garantizar la efectividad de las propiedades antimicrobianas deseadas en el producto final. Durante estos ensayos, se evaluó la concentración del polímero y la temperatura de disolución, condiciones que son esenciales para asegurar una adecuada homogeneidad de la mezcla y una dispersión uniforme de las nanopartículas en la solución. La variación de estos parámetros permitió identificar las condiciones óptimas que favorecen la estabilidad y funcionalidad de la formulación.

La solución conteniendo nanopartículas de plata consistió en una síntesis para obtener las nanopartículas en la matriz polimérica, resultando en una mezcla homogénea y traslúcida de un atractivo color caramelo claro. El otro sistema involucró la incorporación de iones de cobre a la solución polimérica, manteniendo un pH cuidadosamente controlado durante todo el proceso. La mezcla obtenida fue también homogénea y traslúcida, mostrando un tono turquesa. Este sistema, además, incorporó un agente impermeabilizante que actúa como una barrera física, evitando que las gotículas de aerosoles entren en contacto con la tela, lo que añade un nivel adicional de protección.

Se estudió el tipo y la concentración de las sales precursoras utilizadas en la síntesis de las nanopartículas de plata, lo cual impacta directamente en el tamaño y las propiedades físicas de las partículas generadas. Este aspecto fue determinante, ya que las características de las nanopartículas influyen en su actividad biológica y en su interacción con los tejidos a tratar. También se analizó la secuencia de adición de los reactivos en el proceso de síntesis, un factor que puede alterar significativamente la morfología y la distribución de las nanopartículas. La adecuada manipulación, junto con ajustes en la composición de los componentes activos en la mezcla, permitió optimizar la reactividad de los iones de cobre, potenciando su capacidad para actuar como agentes antimicrobianos.

En conjunto, estos estudios no solo proporcionaron una comprensión detallada de los parámetros que afectan la síntesis y funcionalidad de las nanopartículas, sino que también establecieron las bases para la implementación a escala industrial de este innovador método de tratamiento de

tejidos.

La aplicación de estos sistemas se destinó a capas específicas de tejido en el barbijó final, optimizando así las propiedades funcionales del producto.

Inicialmente, los experimentos se realizaron utilizando reactivos de grado analítico para determinar las condiciones de reacción más efectivas. En una etapa posterior, se utilizó reactivos de grado industrial, garantizando la capacidad del proceso para ser implementado a mayor escala. A lo largo del proyecto, se realizaron visitas frecuentes a la fábrica y tintorería de KOVI SRL. Estas visitas facilitaron el escalado tanto de la preparación de la solución como del procedimiento de impregnación, además de permitir la adecuación de los materiales, el equipamiento y la maquinaria disponible en la empresa.

Adicionalmente, se consideraron otros aspectos, como el almacenamiento del producto final y el acondicionamiento previo a su uso, factores que son fundamentales para asegurar la estabilidad y efectividad de las soluciones en su aplicación práctica.

La Figura 7.1 muestra las imágenes del proceso de producción en las instalaciones de KOVI SRL, capturando las etapas esenciales de la elaboración de soluciones poliméricas activas. Las fotografías documentan el control de calidad de las soluciones obtenidas, enfatizando el compromiso de la empresa con la calidad y la innovación en la fabricación de tejidos funcionales.



Figura 7.1. Proceso de producción de las soluciones activas de plata y cobre.

7.2.1.3. Proceso de impregnación

El proceso de impregnación se desarrolló mediante la replicación en laboratorio de técnicas comúnmente utilizadas en la industria textil para teñir y estampar tejidos. Tras confirmar, a nivel de laboratorio, que la metodología propuesta era eficaz para fijar el producto en las fibras de los materiales, se llevó a cabo su implementación en una tintorería industrial, donde se requirieron ajustes en ciertas condiciones del procedimiento (Fig. 7.2). La metodología en sí implica la impregnación de las telas con la solución, seguida de su paso por un fular industrial y, finalmente, el secado en un horno. Esto asegura que el producto permanezca efectivamente adherido a las fibras, gracias a las reacciones de reticulación que se producen entre el polímero y los grupos funcionales de los tejidos. Como resultado, se logra una mayor retención de los activos en las telas, lo que permite que se mantengan estables incluso tras varios lavados.



Figura 7.2. Proceso de impregnación de las telas de algodón-poliéster

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Verificación de la incorporación de los activos en las telas de algodón-poliéster.

La evaluación del contenido de plata y cobre en las muestras se llevó a cabo mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS), recolectando las muestras de diversas secciones del rollo de tela impregnados. Los análisis indicaron que los activos estaban presentes en las cantidades adecuadas para asegurar las propiedades antivirales y antimicrobianas de los tejidos.

Asimismo, se investigó la cantidad de plata y cobre en las telas luego de someterlas a un proceso de lavado. Este procedimiento se realizó utilizando agua fría y jabón neutro, con un total de 15 ciclos de lavado aplicados a cada capa. Los resultados obtenidos confirmaron que las telas preservaron aproximadamente el 80% de los activos originales incluso después de este número de lavados, evidenciando así su resistencia y efectividad a lo largo del tiempo. Actividad bacterial y viricida

Las investigaciones realizadas sobre las propiedades antivirales (INTA). mostraron que las telas que han sido tratadas con el producto logran inactivar el virus en un 99,9%. Posteriormente, la empresa realizó pruebas adicionales en otros laboratorios, las cuales validaron la efectividad del barbijo contra la cepa OMICRON, subrayando su papel esencial en la lucha contra el virus.

Los resultados obtenidos de los ensayos de actividad antimicrobiana frente a *E. Coli* indican que los sistemas evaluados presentan una eficacia destacada en este aspecto (Tabla 8.1), mostraron un valor de R superior a 2 en ambos casos, incluso después de someter las telas a 15 ciclos de lavado. Esto demuestra efecto antimicrobiano y durabilidad de estas propiedades con el tiempo.

Además, se realizó la evaluación de la actividad antimicrobiana contra la cepa *Staphylococcus aureus*, los ensayos se llevaron a cabo en el INTI a solicitud de KOVI SRL. Estos estudios confirmaron, además, la destacada actividad antimicrobiana de las telas tratadas, reforzando su potencial como una alternativa eficaz para la protección de la salud pública.

Tabla 7.1. Actividad antibacterial para la cepa *Escherichia Coli*.

Muestra	R
Solución con cobre (sin lavar)	2,9
Solución con cobre (15 lavados)	2,7
Solución con plata (sin lavar)	2,8
Solución con plata (15 lavados)	2,3

7.3.2.Barbijo social

La producción de barbijos de uso social se optimizó gracias al innovador tratamiento que se aplicó a las telas, permitiendo obtener características superiores en comparación con los modelos convencionales disponibles en el mercado. Este avance resultó especialmente notable en las propiedades antimicrobianas, proporcionando así un nivel adicional de protección para los usuarios. Cada barbijo fue cuidadosamente diseñado y compuesto por dos capas de tela de algodón-poliéster, asegurando una combinación de comodidad y funcionalidad.

La capa externa del barbijo se enriqueció con activos viricidas, que tuvieron como objetivo principal inactivar virus en la superficie, lo que resultó en una reducción significativa de la carga viral transferida al entorno. Esta capa no solo presentó semipermeabilidad, sino que también mejoró la repelencia a microgotas, aumentando así la eficacia en la protección frente a posibles contagios, especialmente en entornos donde la presencia de aerosoles contaminantes era una preocupación.

En cuanto a la capa interna, esta incorporó agentes bactericidas y fungicidas que desempeñaron un papel vital en la prevención de infecciones relacionadas con la exhalación respiratoria del usuario. Al controlar la proliferación de hongos ocasionada por la humedad de la respiración, esta capa contribuyó a mantener un ambiente más higiénico y saludable. Además, el diseño del barbijo abordó eficazmente las complicaciones que pudieron surgir de la manipulación inadecuada, ya que los componentes activos trabajaron en conjunto para desinfectar y sanitizar la mascarilla, garantizando así un uso seguro y efectivo.

7.4.Conclusiones

Se diseñó un producto innovador para impregnar telas de algodón-poliéster, confiriéndoles propiedades antivirales, bactericidas y fungicida. La iniciativa se alineó con la necesidad urgente de soluciones efectivas de protección respiratoria en el contexto de la pandemia de Covid-19. Mediante la aplicación de una solución polimérica, se logró la modificación de un textil convencional, en un material con notables capacidades activas. Este proceso permitió la escalabilidad de las técnicas de laboratorio hacia la industria, garantizando así la disponibilidad del producto en el mercado. La implementación de estos tratamientos en la producción industrial no solo optimizó la funcionalidad de los materiales, sino que también contribuyó a la salud pública

al ofrecer alternativas eficaces en la mitigación de riesgos biológicos. Este desarrollo subraya la relevancia de la investigación aplicada en la creación de sistemas con propiedades específicas, ampliando las posibilidades de innovación en el ámbito de los materiales funcionales.

7.5.Referencias

Borkow, G., & Gabbay, J. (2005). Copper as a biocidal tool. *Current Medicinal Chemistry*, 12(18), 2163–2175. <https://doi.org/10.2174/0929867054637617>

Borkow, G., Salvatori, R., & Kanmukhla, V. K. (2021). Drastic Reduction of Bacterial, Fungal and Viral Pathogen Titers by Cuprous Oxide Impregnated Medical Textiles. *Journal of Functional Biomaterials*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/JFB12010009>.

Carvalho, T. B. de, Barbosa, J. B., & Teixeira, P. (2023). Effectiveness and Durability of a Quaternary Ammonium Compounds-Based Surface Coating to Reduce Surface Contamination. *Biology* 2023, Vol. <https://doi.org/10.3390/BIOLOGY12050669>

Gandhi, M., Yokoe, D. S., & Havlir, D. V. (2020). Asymptomatic Transmission, the Achilles' Heel of Current Strategies to Control Covid-19. *New England Journal of Medicine*, 382(22), 2158–2160. https://doi.org/10.1056/NEJME2009758/SUPPL_FILE/NEJME2009758_DISCLOSURES.PDF

Garza-Cervantes, J. A., Mendiola-Garza, G., de Melo, E. M., Dugmore, T. I. J., Matharu, A. S., & Morones-Ramírez, J. R. (2020). Antimicrobial activity of a silver microfibrillated cellulose biocomposite against susceptible and resistant bacteria. *Scientific Reports*, 10(1), 7281. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64127-9>

Gudikandula, K., & Charya Maringanti, S. (2016). Synthesis of silver nanoparticles by chemical and biological methods and their antimicrobial properties. *Journal of Experimental Nanoscience*, <https://doi.org/10.1080/17458080.2016.1139196>

Javid, B., Weekes, M. P., & Matheson, N. J. (2020). Covid-19: should the public wear face masks? *BMJ*, m1442. <https://doi.org/10.1136/bmj.m1442>

Prather, K. A., Marr, L. C., Schooley, R. T., McDiarmid, M. A., Wilson, M. E., & Milton, D. K. (2020). Airborne transmission of SARS-CoV-2. *Science*, 370(6514), 303–304.

<https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABF0521>

Zhu, N., Zhang, D., Wang, W., Li, X., Yang, B., Song, J., Zhao, X., Huang, B., Shi, W., Lu, R., Niu, P., Zhan, F., Ma, X., Wang, D., Xu, W., Wu, G., Gao, G. F., & Tan, W. (2020). A Novel Coronavirus from Patients with Pneumonia in China, 2019. *New England Journal of Medicine*, 382(8), 727–733.

https://doi.org/10.1056/NEJMOA2001017/SUPPL_FILE/NEJMOA2001017_DISCLOSURES.PDF

APÉNDICE

A.1. Extrusión

La extrusión constituye un proceso industrial clave que involucra la fusión, formación y moldeo de materiales. En este procedimiento, un tornillo transporta el material a través de una cavidad calefaccionada, forzándolo a atravesar una boquilla con una geometría específica. La tecnología de extrusión se caracteriza por su simplicidad, escalabilidad y sostenibilidad, siendo empleada en diversas aplicaciones, tales como el procesamiento de materiales termoplásticos, la producción y texturización de alimentos, la compresión de materiales particulados, el mezclado de fluidos viscosos y la realización de reacciones químicas mediante extrusión reactiva (Bouvier & Campanella, 2014).

En la Figura A.1 se presenta un esquema de la extrusora de doble tornillo utilizada. El proceso de extrusión se inicia con la alimentación del material a través de una tolva. Desde allí, el material es transportado por dos tornillos en una cavidad que cuenta con una camisa calefaccionada. La cual dispone de calentadores independientes, cada uno equipado con su propio controlador de temperatura, permitiendo la creación de un perfil térmico específico. Durante el proceso, se mantienen constantes tanto la temperatura como la velocidad de rotación de los tornillos, lo que facilita la mezcla y compresión del material a medida que avanza por la extrusora. El material absorbe calor de la camisa y se somete a esfuerzos de corte generados por el tornillo. Posteriormente, es forzado a salir a través de una boquilla, que determina su forma final.

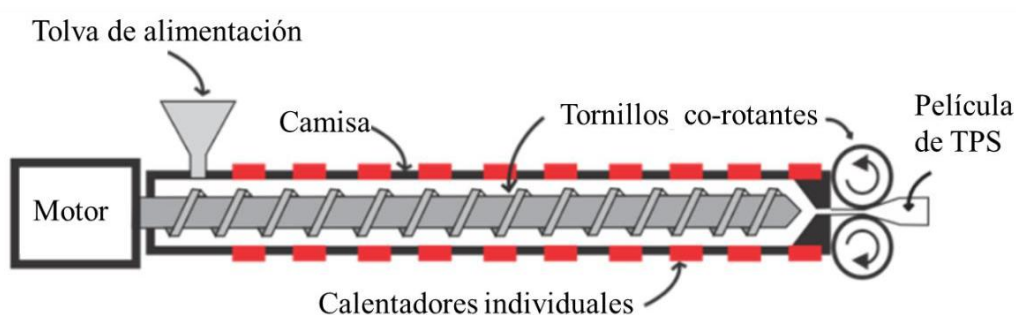


Figura A.1. Esquema de una extrusora

Los tornillos, como elementos fundamentales de una extrusora de doble tornillo, influyen de manera significativa en el flujo del material, su mezcla y la transferencia de energía mecánica. La Figura A.2 ilustra un esquema de una sección del tornillo de extrusión, indicando parámetros claves. Las distancias A, B y C determinan el diámetro del filete del tornillo y su espaciado respecto a la camisa. Los valores de θ , e y D corresponden al ancho del filete, su ángulo de inclinación y la distancia entre dos filetes consecutivos, respectivamente. Estos parámetros son esenciales para establecer el tamaño del canal por el que se transporta el material. Comúnmente, un tornillo de extrusión se compone de módulos con diversas geometrías dispuestos en serie. La estructura modular, junto con un control preciso del perfil térmico, proporciona a la extrusora una notable versatilidad, permitiendo que el proceso se divida eficientemente en distintas etapas, como alimentación, mezcla, fundido y compresión, optimizando así el rendimiento y la calidad del material procesado.

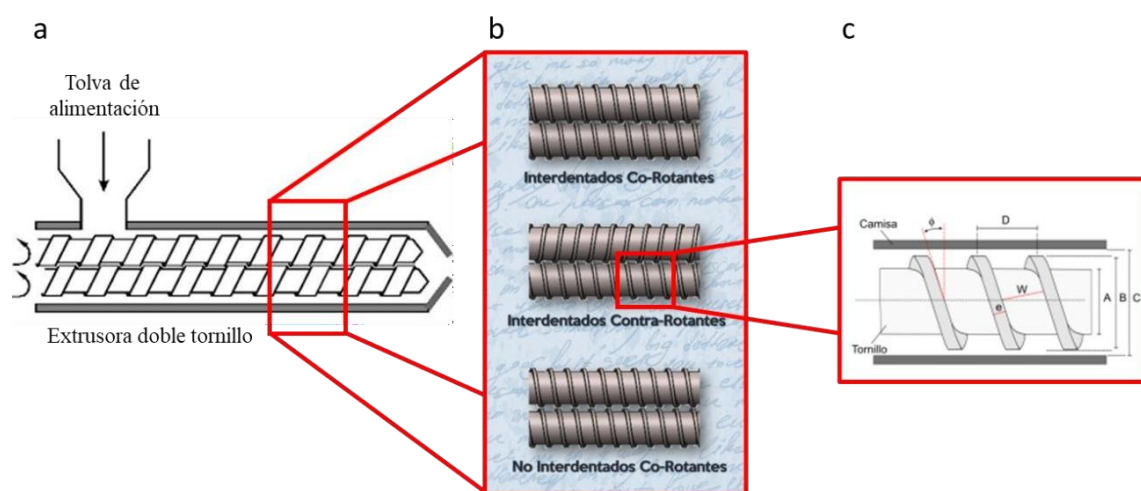


Figura A.2. Esquema de: (a) Extrusora doble tornillo, (b) tipos de disposición de los tornillos en extrusoras doble tornillo y (c) geometría de un tornillo de una extrusora.

La extrusora empleada se distingue principalmente por su versatilidad superior, capacidad para transmitir mayor energía mecánica al material y producir productos más homogéneos gracias a su capacidad de mezcla mejorada en comparación con una extrusora monotornillo. En contraste, los tornillos pueden configurarse de manera interdentada o no interdentada, girando en el mismo sentido (co-rotante) o en sentidos opuestos (contra-rotante). Además, es posible establecer

distintos niveles de solapamiento entre los tornillos o, en contraste, mantener un solapamiento uniforme, como se muestra en la Figura A.2b, resaltando así las diferencias operativas entre ambas configuraciones.

En el proceso de extrusión, el material procesado recibe energía térmica, controlada por el perfil de temperatura y el tiempo de residencia en cada zona, además de energía mecánica, dada por la interacción entre los tornillos de la extrusora y el material procesado. La energía mecánica específica (EMS) cuantifica el trabajo realizado por el tornillo sobre una unidad de masa del material. Esta magnitud se puede calcular aplicando la Ecuación A.1, donde P es la potencia del motor en kW, τ_{rel} es el torque relativo (proporción entre el torque en operación y el torque sin carga), rpm_o es la velocidad del tornillo durante el proceso, rpm_{max} es la velocidad máxima permitida para el tornillo y m es el caudal del material (González-Seligra y col., 2017)

$$EMS = \frac{P \cdot \tau_{rel} (rpm_o / rpm_{max})}{m} \quad (A.1)$$

A.2. Electroestirado

La técnica de electroestirado, desde su patentamiento en 1934 por Anton Formhals en Estados Unidos, ha evolucionado considerablemente, especialmente a partir de los trabajos pioneros de Darrell Reneker en la década de 1990. Este método, que permite la fabricación de fibras continuas con diámetros nano o micrométricos a partir de soluciones poliméricas, ha ganado un creciente interés tanto en el ámbito académico como en el tecnológico (Anton, 1934; Reneker & Chun, 1996). Su versatilidad para emplearse con una variedad de polímeros naturales o sintéticos, así como con materiales compuestos, orgánicos e inorgánicos, lo convierte en una herramienta invaluable en diversas áreas como la biotecnología, la fabricación de sensores, la elaboración de filtros y el saneamiento ambiental. La capacidad de manipular la morfología y el diámetro de las fibras de manera eficiente lo hace esencial para el desarrollo de materiales avanzados (Huang y col., 2003). Además, su escalabilidad y la disponibilidad de equipos comerciales de varias empresas hacen que esta técnica tenga un potencial aún mayor en el ámbito industrial.

El proceso de electroestirado (Fig. A.3A), esencialmente compuesto por una aguja por la cual se expulsa la solución polimérica, un colector ubicado a cierta distancia de esta aguja y la aplicación de un campo eléctrico entre ambos, se presenta como una técnica innovadora para la fabricación de fibras con propiedades específicas. Al iniciar el proceso, la solución polimérica se expulsa a

través de la aguja, formando una gota en su extremo que adquiere cargas eléctricas bajo la influencia del campo eléctrico. Cuando la intensidad de este campo alcanza un umbral crítico, la gota se estira y conforma un cono de Taylor, del cual emerge un jet en dirección al colector. Este jet, inicialmente delgado, experimenta una disminución continua del diámetro a medida que se aleja de la aguja, principalmente por el flujo Óhmico. Posteriormente, el solvente comienza a evaporarse, lo que induce inestabilidades en el jet, llevándolo a plegarse y formar anillos concéntricos de radio creciente, un proceso conocido como flujo convectivo (Shin y col., 2001). Durante este ciclo, el diámetro del jet se reduce significativamente. Al depositarse sobre el colector, las fibras se entrelazan formando una estructura porosa denominada mallado electroestirado (Fig. A.2B).

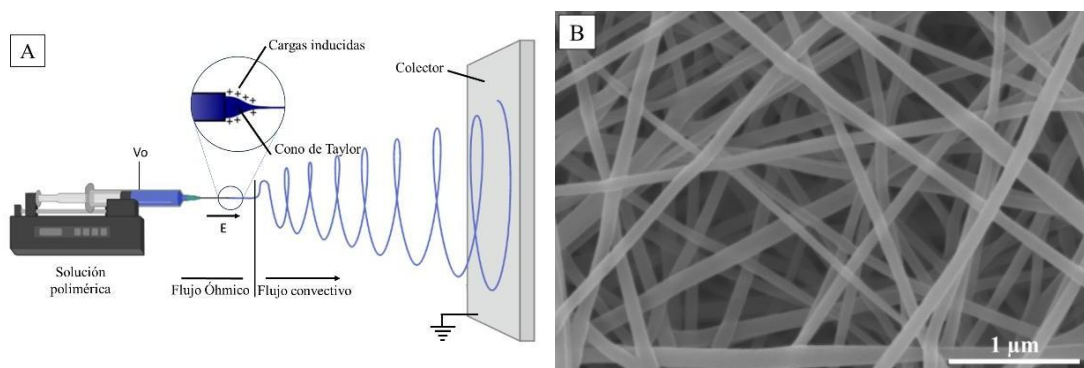


Figura A.3. (A) Representación ilustrativa de la técnica de electroestirado y (B) FE-SEM de un mallado electroestirado de PVA.

Los parámetros del proceso y de la solución polimérica, determinan la morfología del material resultante. Entre los aspectos del procedimiento se incluyen el potencial aplicado, las condiciones ambientales y la distancia entre la aguja y el colector, los cuales influyen en la intensidad del campo eléctrico y en el proceso de evaporación del solvente. Por su parte, los parámetros de la solución, como la concentración de polímero y su peso molecular, afectan las fuerzas electroestáticas y de cohesión molecular debido a cambios en la conductividad de la solución. Además, factores como la viscosidad y la tensión superficial son cruciales para la estabilidad y la formación de las fibras o partículas durante el electroestirado. La interacción compleja de estos parámetros requiere una optimización meticulosa para obtener las propiedades deseadas en el

material final.

A.3. Determinación de polifenoles y actividad antioxidante.

La actividad antioxidante de extractos naturales se atribuye, mayormente, a la presencia de polifenoles. Aunque esta familia de compuestos es diversa y extensa, su capacidad antioxidante y concentración total en una solución pueden ser evaluadas mediante métodos colorimétricos. A pesar de que estos métodos no pueden distinguir entre las diferentes especies de polifenoles, proporcionan una medida cuantitativa que resulta valiosa para comparar muestras entre sí o para monitorizar cambios en la actividad antioxidante a lo largo de un proceso.

El método de Folin-Ciocalteu (F-C) es una técnica ampliamente reconocida en la industria alimentaria y en la evaluación de suplementos dietéticos, utilizado para verificar la calidad y medir el contenido antioxidante (Ainsworth & Gillespie, 2007). Esta metodología se emplea principalmente para determinar la concentración de polifenoles presentes en muestras líquidas. La base del procedimiento radica en la transferencia de electrones desde los polifenoles hacia complejos de ácidos fosfomolibdicos-fosfotungsticos (reactivo de F-C), que tiene lugar en un medio alcalino. Esta interacción da como resultado la formación de un complejo de color azul, cuya concentración se cuantifica utilizando espectroscopía ultravioleta (Singleton y col., 1999).

Por otro lado, el método DPPH•, basado en el radical libre 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH•; C₁₈H₁₂N₅O₆), es una técnica comúnmente empleada para medir la actividad antioxidante de compuestos en solución o extractos líquidos. Este método evalúa la capacidad de los compuestos para neutralizar radicales libres mediante la reacción con el radical DPPH•. Durante esta interacción, el radical DPPH• se reduce por la transferencia de un átomo de hidrógeno, lo que resulta en una disminución del color violeta característico de la solución DPPH•. La reducción de este color se cuantifica utilizando un espectrofotómetro.

A.4. Referencias

Ainsworth, E. A., & Gillespie, K. M. (2007). Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin–Ciocalteu reagent. *Nature Protocols*, 2(4), 875–877. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.102>.

Anton. (1934). U.S. Patent No. 1,975,504. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. -

- González-Seligra, P., Guz, L., Ochoa-Yepes, O., Goyanes, S., & Famá, L. (2017). Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. *LWT-Food Science and Technology*, 84, 520–528. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.027>.
- Bouvier, J.-M., & Campanella, O. H. (2014). *Extrusion processing technology: food and non-food biomaterials*. John Wiley & Sons.
- González-Seligra, P., Guz, L., Ochoa-Yepes, O., Goyanes, S., & Famá, L. (2017). Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. *LWT-Food Science and Technology*, 84, 520–528. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.027>.
- Reneker, D. H., & Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3), 216. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>.
- Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., & Rutledge, G. C. (2001). Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer*, 42(25), 9955–9967. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00540-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00540-7).
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in enzymology* (Vol. 299, pp. 152–178). [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1).