

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales



**“Diseño y análisis de un polímero activo para liberación gradual de cetonas
terpénicas con actividad bioplaguicida mediante impregnación con CO₂
supercrítico”**

**Proyecto Integrador conforme a los requisitos para obtener el título de
Ingeniero Químico**

Por

Acosta, Gonzalo Agustín

Córdoba

2018

El presente proyecto integrador “Diseño y análisis de un polímero activo para liberación gradual de cetonas terpénicas con actividad bioplaguicida mediante impregnación con CO₂ supercrítico” desarrollado por Gonzalo Agustín Acosta, ha sido dirigido por:

.....

María Laura Goñi
Investigadora Adjunta CONICET

.....

Nicolás Gañán
Prof. Asistente UNC – Investigador Asistente CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA
Facultad de Ciencias, Exactas, Físicas y Naturales
Escuela de ingeniería Química

El presente proyecto integrador de la carrera ingeniera quimica ha sido aprobado el
/ / , mereciendo la calificacion de (.....)

Firmas Tribunal Evaluador

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a mi familia por el apoyo y el acompañamiento a lo largo de todos estos años de estudio.

A mis amigos de la facu, con quienes compartimos largos días y noches de estudio, momentos buenos y malos, y con quienes tengo una profunda amistad.

A mis directores Nico y Lau por la ayuda y el aporte de sus conocimientos y experiencias, así como también el tiempo brindado en todo momento cuando había dudas e inconvenientes.

A la licenciada Jimena Herrera por brindar la ayuda y los medios necesarios para realizar los bioensayos de laboratorio.

Índice

DEDICATORIA	¡Error! Marcador no definido.
AGRADECIMIENTOS	4
ABREVIATURAS.....	9
INDICE DE FIGURAS.....	10
INDICE DE GRAFICOS.....	11
INDICE DE TABLAS.....	12
RESUMEN	13
SUMMARY	14
INTRODUCCIÓN.....	15
OBJETIVOS.....	17
OBJETIVO GENERAL.....	17
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	17
CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO	18
1.1. Problemática ambiental por plaguicidas	19
1.1.1 Plagas en la agricultura	21
1.2. Métodos de control de plagas	22
1.2.1. Plaguicidas.....	23
1.2.2. Bioplaguicidas	26
1.2.2.1. Cetonas terpénicas.....	28
1.2.2.1.1. R-(+)pulegona	29
1.2.2.1.2. Timoquinona	29
1.3. Envase Activo	30
1.3.1. Incorporación del componente activo.....	31
1.3.2 Fluidos Supercrítico.....	32
1.3.2.1. Propiedades de los fluidos supercríticos.....	33
1.3.2.2. Dióxido de carbono supercrítico.....	35
1.3.2.3. Impregnación supercrítica	36
1.4. Material de impregnación.....	36
1.4.1. Polietileno	37
1.4.2. Materiales compuestos.....	38
1.4.2.1. Nanocompuesto LDPE/sepiolita.	39

CAPITULO 2: IMPREGNACIÓN SUPERCRITICA.....	42
2.1. Introducción.....	43
2.2. Sustancias, materiales y equipo de impregnación.....	43
2.2.1. Film nanocompuesto de polietileno/sepiolita.....	43
2.2.2. Cetonas terpénicas.....	44
2.2.3. Materiales.....	44
2.2.4. Equipo de impregnación y sus componentes.....	44
2.3. Desarrollo del ensayo de impregnación.....	46
2.3.1 Preparación de la celda de impregnación.....	46
2.3.2. Inicio del ensayo.....	47
2.3.3. Conclusión del ensayo.....	48
2.4. Diseño experimental.....	49
2.5 Análisis de resultados.....	52
2.6. Conclusiones.....	55
CAPITULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS FILMS IMPREGNADOS.....	57
3.1. Introducción.....	58
3.1.1. Espectroscopía infrarroja.....	58
3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido.....	59
3.1.3. Ensayo de tracción.....	60
3.2 Espectroscopía IR.....	62
3.2.1. Materiales y métodos.....	62
3.2.1.4. Resultados.....	63
3.3. Calorimetría diferencial de barrido.....	66
3.3.1. Materiales y métodos.....	66
3.3.2. Resultados.....	67
3.4 Ensayo de tracción.....	69
3.4.1 Materiales y métodos.....	69
3.4.2. Resultados.....	71
3.5. Conclusiones.....	73
CAPITULO 4: ACTIVIDAD INSECTICIDA.....	74
4.1. Introducción.....	75
4.1.2. Materiales y métodos.....	75
4.1.2.1. Films de polietileno.....	75
4.1.2.2. Insectos.....	75

4.1.2.3. Ensayo de toxicidad fumigante	76
4.1.3. Resultados y conclusiones	77
CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	80
5.1 Conclusiones generales	81
5.1.2. Perspectivas futuras.....	82
BIBLIOGRAFÍA.....	84
ANEXOS	88
Especificaciones técnicas - Pulegona	89
Especificaciones Técnicas Timoquinona	90
Especificaciones técnicas – Texturometro INSTRON	91

ABREVIATURAS

CO ₂	Dióxido de Carbono
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano
DL ₅₀	Dosis Letal 50
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FSC	Fluido Supercrítico
I.U.P.A.C	International Union of Pure and Applied Chemistry
OMS	Organización Mundial de la Salud
P _c	Presión Crítica
T _c	Temperatura Crítica

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Áreas de cultivo de maíz – Argentina [4]	20
Figura 2: Factores que afectan las condiciones de almacenamiento de granos en silo-bolsas [6]	21
Figura 3: <i>Sitophilus zeamais</i> . A: perforación de adultos, B: surcos en endospermo por larvas [9].....	22
Figura 4: R-(+)-pulegona - Formula Estructural [24]	29
Figura 5: Timoquinona - Formula Estructural [27].....	30
Figura 6: Arreglo tridimensional de sepiolita [41].	40
Figura 7: Imagen de la estructura en agujas de la sepiolita, obtenida por microscopía electrónica (SEM) [41].....	40
Figura 8: Microscopía de rayos X. A la izquierda muestra 1 %, a la derecha muestra 10 % [43].	41
Figura 9: Esquema - sistema de impregnación y componentes.	45
Figura 10: a – soporte metálico. b – tapa de la celda. c – celda conectada.....	47
Figura 11: Generador de presión.	47
Figura 12: Regiones del espectro electromagnético.....	58
Figura 13: Esquema de funcionamiento de un equipo DSC.....	60
Figura 14: Film de polietileno/sepiolita siendo sometido a ensayos de tracción.....	70
Figura 15: Izquierda: frasco de ensayo fumigante con film impregnado en su interior. Derecha: recuento de gorgojos.....	77

INDICE DE GRAFICOS

Gráfica 1: Evolución del uso de agroquímicos en Argentina [1].	15
Gráfica 2: Evolución de la superficie sembrada de maíz en Argentina (en millones de hectáreas vs años).....	19
Gráfica 3: Diagrama Presión-Temperatura para sustancias puras [34].	33
Gráfica 4: Variación de diferentes propiedades del CO ₂ con la presión. η = viscosidad; ρ = densidad; D= difusividad [35].....	34
Gráfica 5: Densidad vs Presión (CO ₂) – 45 ° C [46].....	51
Gráfica 6: Diagrama de la influencia de variables en el rendimiento de impregnación.	54
Gráfica 7: Diagrama de tracción característico.	61
Gráfica 8: Espectros de absorción de pulegona y timoquinona.	63
Gráfica 9: Espectros de FTIR de muestras de films de LDPE con 10 % de sepiolita, impregnado y sin impregnar.....	64
Gráfica 10: Espectros de FTIR para muestras de films de LDPE con 1 % de sepiolita, impregnado y sin impregnar.....	65
Gráfica 11: A: borde 1. B: centro. C: borde 2.	65
Gráfica 12: Diagrama de flujo de calor para las muestras analizadas.	67
Gráfica 13: Diagrama de tracción - diferentes condiciones del material.	72
Gráfica 14: Toxicidad de films con diferente contenido de sepiolita (1 y 10 %), impregnados en las mejores condiciones, frente al gorgojo de maíz.....	78

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de plaguicidas. [12].....	24
Tabla 2: Cronología en aparición de plaguicidas [16]	25
Tabla 3: Ejemplos de utilización de aceites esenciales contra microorganismos. [20].....	28
Tabla 4: Propiedades críticas de algunas sustancias [36]	35
Tabla 5: Variables de estudio.	49
Tabla 6: Ensayos y condiciones.	50
Tabla 7: Propiedades de CO ₂	51
Tabla 8: Rendimiento por ensayo.	53
Tabla 9: Tabla ANOVA.	54
Tabla 10: Parámetros ensayo de tracción.....	62
Tabla 11: Temperatura de fusión y cristalinidad de muestras.....	69
Tabla 12: Propiedades mecánicas - muestras de film sin tratamiento.	71
Tabla 13: Propiedades mecánicas - muestras de film presurizado.	71
Tabla 14: Propiedades mecánicas - muestras de film impregnado.	71
Tabla 15: Comparación de las propiedades mecánicas promedio para las tres condiciones.....	72
Tabla 16: Resultados porcentaje de mortalidad por día – sepiolita 10 y 1 %.	78

RESUMEN

En el siguiente trabajo se estudia la impregnación con dióxido de carbono supercrítico de un material compuesto de polietileno y sepiolita utilizando dos cetonas terpénicas (pulegona y timoquinona), cuya actividad insecticida frente al gorgojo del maíz (*Sitophilus zeamais*) ha sido previamente documentada, para crear un material bioactivo que sirva como dispositivo de liberación para proteger granos almacenados o bien como material de envase.

En una primera instancia se detalla el proceso de impregnación, describiendo el equipo y sus diversos componentes, así como también la puesta en funcionamiento del proceso. Se aplica un diseño experimental factorial fraccional para evaluar la significancia estadística de los parámetros del proceso en el rendimiento de la operación. Se utilizan cinco variables (presión de trabajo, fracción másica inicial de cetona, porcentaje de sepiolita en el material, tiempo de contacto y velocidad de despresurización) a dos niveles cada una. Las variables que muestran tener un efecto significativo son: presión de trabajo, fracción másica inicial de cetona y tiempo de impregnación.

Posteriormente se evalúan las propiedades finales del film con el fin de determinar la influencia que puede llegar a tener el proceso de impregnación. Se emplea la calorimetría diferencial de barrido para determinar el porcentaje de cristalinidad del material y se aplica la espectroscopia infrarroja para comprobar la presencia de las cetonas. Se evalúan las propiedades mecánicas por medio de ensayos de tracción, para determinar si hubo un cambio en la resistencia del material. Tanto el proceso de impregnación a alta presión como la incorporación de las cetonas, no parecen tener influencia en las propiedades finales del material.

Por último, se evalúa la funcionalidad del material por medio de un bioensayo colocando el material en contacto con gorgojos y determinando como varía la mortalidad en función del tiempo, aspecto relevante en la implementación del film en la práctica. Los films muestran una efectividad del 100 % de mortalidad que se mantiene hasta el 5 día, a partir del cual decrece, perdiendo toda actividad hacia el octavo día.

Palabras claves: impregnación, polietileno, sepiolita, cetonas terpénicas, *Sitophilus zeamais*, material bioactivo.

SUMMARY

In the following work the impregnation with supercritical carbon dioxide of a polyethylene-sepiolite composite material using two terpene ketones (pulegone and thymoquinone), whose insecticidal activity against the corn weevil (*Sitophilus zeamais*) has been previously documented, is studied in order to develop a bioactive material that could be used as a delivery device for stored grain protection or as an active material for food packaging application.

In the first place, the impregnation process is described, as well as the equipment and its components. A fractional factorial experimental design is applied to evaluate the statistical significance of the process parameters in the operation performance. Five variables are used (pressure, initial ketone mass fraction, sepiolite percentage, contact time and depressurization rate) at two levels. The variables that show a significant effect are: pressure, initial ketone mass fraction and contact time.

Subsequently, the final properties of the films are evaluated in order to determine the influence of the impregnation process. Differential scanning calorimetry is used to determine the crystallinity degree and infrared spectroscopy is applied to confirm the presence of the ketones in the polymer matrix. Mechanical properties are evaluated by tensile tests, to determine if changes in the material strength and ductility occur. The high pressure impregnation process and the incorporation of ketones do not seem to have a great influence on the final properties of the material.

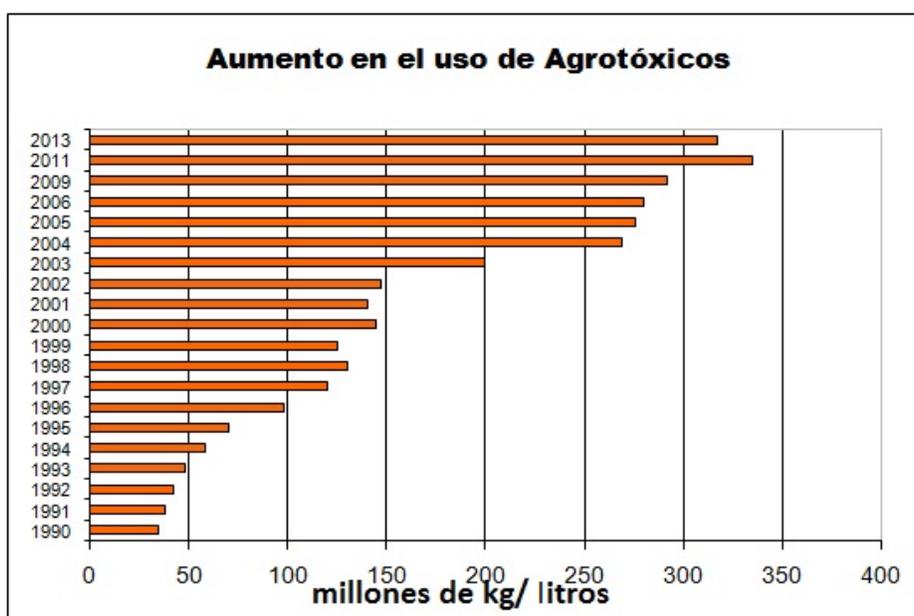
Finally, the insecticidal activity is evaluated by a bioassay placing the material in contact with weevils and determining how the mortality varies with time, a relevant aspect in the application of the film in the practice. It shows a high insecticidal activity until day 5, when the mortality starts to decrease and disappears by the day 8.

Keywords: impregnation, polyethylene, sepiolite, terpene ketones, *Sitophilus zeamais*, bioactive material.

INTRODUCCIÓN

Las plagas son uno de los principales inconvenientes que presenta la producción agraria, existiendo en la actualidad diferentes mecanismos de acción tendientes a prevenir el ataque de cultivos por plagas. Sin embargo, las estrategias principales se basan casi exclusivamente en la utilización de plaguicidas de origen sintético.

El uso de dichos compuestos se ha incrementado gradualmente a lo largo del tiempo. En el caso de Argentina, con la expansión de la agroindustria el aumento ha sido considerable. En la gráfica 1 se puede observar la evolución histórica en millones de kg de agroquímicos utilizados por año:



Gráfica 1: Evolución del uso de agroquímicos en Argentina [1].

Muchas veces la falta de regulación y control respecto del uso que se les da a estas sustancias provoca una sobreutilización con dosis que son considerablemente mayores a las permitidas, en el intento de producir el mayor efecto posible.

Los daños en el medio ambiente han sido ampliamente estudiados encontrándose que estos productos tienen toxicidad elevada, lo que induce efectos agudos y muchas veces a largo plazo, tanto como para los animales como para el hombre.

Con este panorama desalentador, se está comenzando a considerar nuevas alternativas que sean más amigables con el entorno y los seres vivos. Dentro de estas posibilidades

existen una serie de compuestos de origen natural, los cuales se extraen de diferentes plantas y que presentan actividad biocida. Dentro de las ventajas que presentan se puede mencionar: toxicidad muy baja en mamíferos, aves y peces, alta biodegradabilidad y amplia disponibilidad.

Dentro de este proyecto, se evalúa la utilización de dos cetonas terpénicas (pulegona y timoquinona) derivadas de aceites esenciales, para ser utilizadas en la conformación de un material polimérico, que en un futuro se pueda aplicar como dispositivo de liberación gradual o material de envase, para actuar contra el gorgojo del maíz (*Sitophilus zeamais*) en productos almacenados, ya sea para granos o sus productos derivados.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtención de una película polimérica con actividad repelente y/o insecticida mediante la impregnación con dos cetonas terpénicas bioactivas (pulegona y timoquinona), utilizando tecnología de fluidos supercríticos.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar experimentalmente la incorporación de dos cetonas terpénicas con actividad bioinsecticida (pulegona y timoquinona) mediante impregnación con CO₂ supercrítico en una película nanocompuesta de polietileno de baja densidad (LDPE) cargada con sepiolita, determinando la influencia de las distintas variables operativas en el rendimiento del proceso y la calidad de los productos.
- Caracterización del producto obtenido, determinando la cantidad de bioplaguicidas incorporada (rendimiento), aspectos morfológicos y propiedades mecánicas de los materiales modificados.
- Evaluación de la efectividad del material frente al gorgojo del maíz en bioensayos de laboratorio.

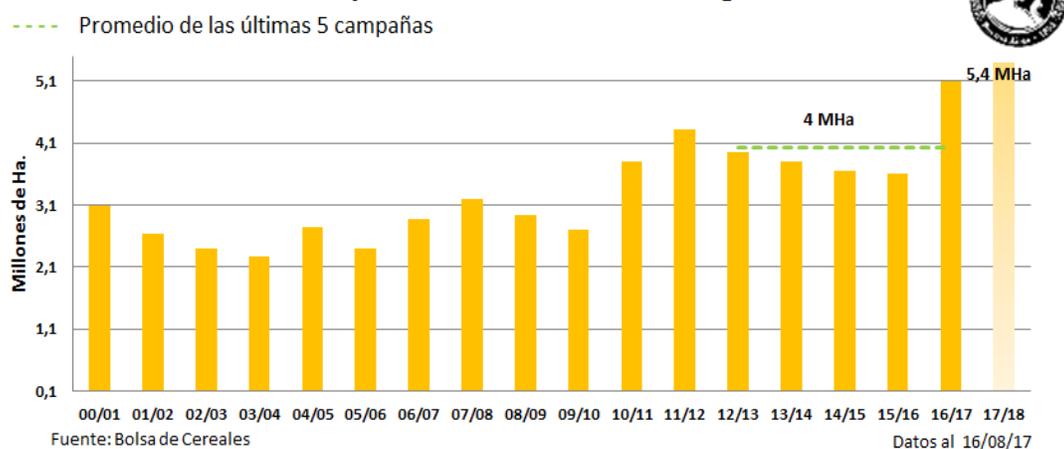
CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1. Problemática ambiental por plaguicidas

El complejo agrícola es uno de los sectores de mayor importancia para la economía argentina, con un porcentaje de participación de 7,56 % sobre el total del PBI para el año 2016 [2].

Según datos de la Bolsa de Cereales de Buenos Aires “la superficie prevista para el nuevo ciclo 2017/18 podría alcanzar las 5.400.000 hectáreas, cifra que refleja un incremento interanual del 5,9 % (Superficie Maíz 2016/17: 5,1 MHa) y se ubicaría como la más alta de las últimas 17 campañas marcando un nuevo récord” [3]. Como se puede observar en la gráfica 2, la superficie sembrada parece tener un aumento sostenido en los últimos años:

Maíz : Evolución de la superficie sembrada en la Argentina



Gráfica 2: Evolución de la superficie sembrada de maíz en Argentina (en millones de hectáreas vs años).

Esto visibiliza la importancia de la producción maicera en el mapa de recursos naturales y de la economía nacional.

En la figura 1 se puede observar la distribución territorial de producción de maíz en Argentina:

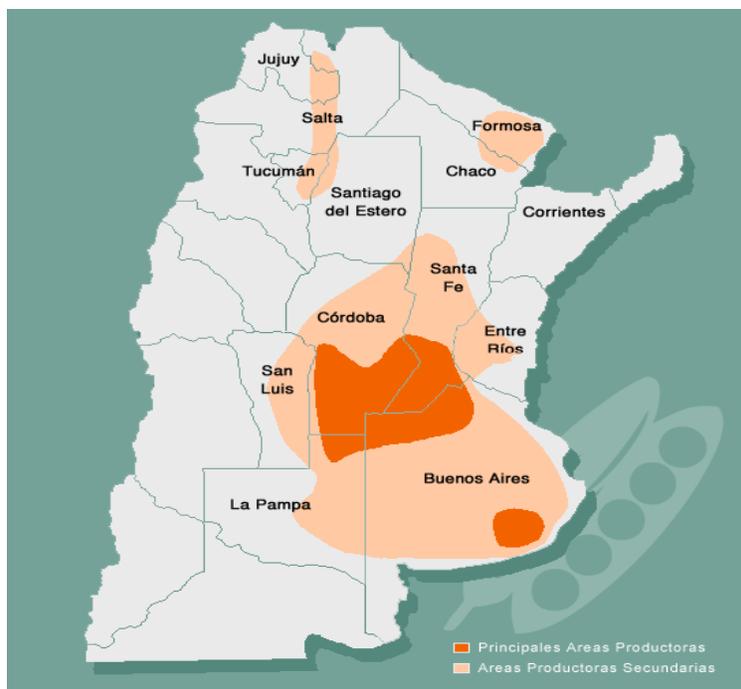


Figura 1: Áreas de cultivo de maíz – Argentina [4]

Ante el aumento creciente en la cantidad de maíz producida, comenzó a faltar espacio físico disponible para su acopio, por lo cual surgió la necesidad de conseguir nuevas formas de almacenamiento. En los años 90' se inició en Argentina el desarrollo de la tecnología de silo-bolsas; estos consisten en bolsas plásticas herméticamente cerradas, que permiten almacenar una gran cantidad de granos durante periodos prolongados de tiempo. En su constitución, las bolsas consisten típicamente en un envase de polietileno con tres capas diferentes: la capa exterior es blanca y tiene aditivos, filtros de UV y dióxido de titanio para reflejar los rayos solares; una capa intermedia neutra; y una capa interna que contiene un aditivo (negro de humo), que es protector de los rayos UV y evita la penetración de la luz. La bolsa es un envase cuya capacidad puede ser de hasta 400 t de granos. Se presentan de 5, 6, 9, 10 y 12 pies de diámetro y con una longitud de 60 y 75 m [5].

Las condiciones que se generan en el interior del silo, dependen del estado en el cual se encuentren los granos previos a ser almacenados (humedad, temperatura, etc.) así como también de factores ambientales.

En la figura 2 se muestran las diferentes interacciones que existen en el interior del silo así como con su entorno:

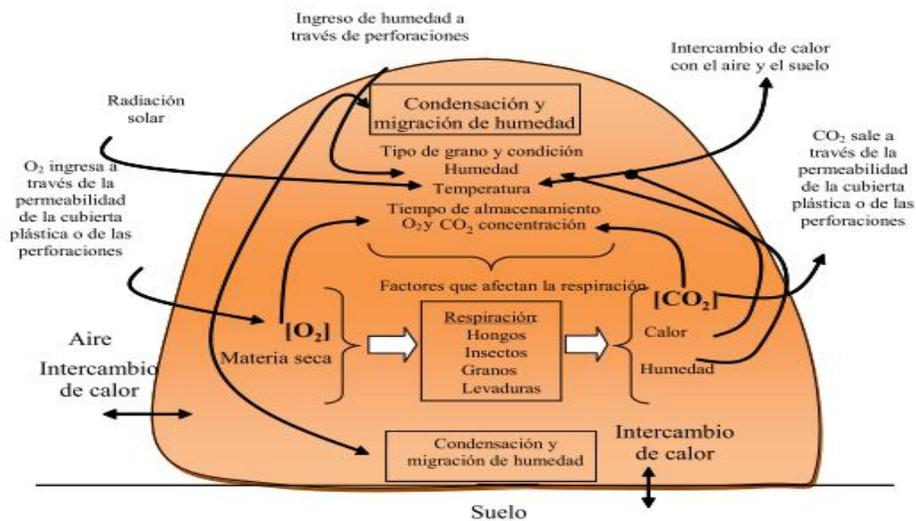


Figura 2: Factores que afectan las condiciones de almacenamiento de granos en silo-bolsas [6]

Como se puede observar, se generan procesos de intercambio y migración entre las diferentes capas o estratos del silo y también con el entorno, en donde juegan procesos respiratorios, liberación y absorción de gases, calor y humedad.

Cuando se almacenan granos, estos pueden estar previamente infestados por no detectarse previamente o por una mala clasificación, lo que puede provocar su deterioro por el desarrollo de hongos, insectos etc., que encuentran condiciones ideales de temperatura y nutrientes para su reproducción.

1.1.1 Plagas en la agricultura

La Organización Mundial de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) define como "Plaga" a "cualquier especie, raza o biotipo vegetal o animal o agente patógeno dañino para las plantas o productos vegetales" [7].

El maíz se ve afectado por plagas en sus diferentes etapas o estadios, desde la siembra hasta la llegada al consumidor final. Esto provoca cuantiosas pérdidas, que en el caso de los granos almacenados llega hasta un 15 % [8].

Una de las principales plagas que afectan a este cereal es el gorgojo del maíz (*Sitophilus zeamais*), un insecto perteneciente a la familia Coleóptera. En la figura 3 se observa un grano infestado:



Figura 3: *Sitophilus zeamais*. A: perforación de adultos, B: surcos en endospermo por larvas [9].

La infestación comienza cuando el insecto en estado adulto realiza perforaciones en el grano para depositar los huevos; luego se desarrollan las larvas, las cuales forman surcos en el endospermo para alimentarse. Cuando hay alta humedad y los granos son atacados por el gorgojo, se producen calentamientos y consecuentemente se genera el ambiente propicio para la infestación por parte de otras plagas secundarias (que necesitan de las primeras para poder desarrollarse) como ser hongos, que también pueden ser transportados por el gorgojo.

1.2. Métodos de control de plagas

Según Cisneros [10], “ el control de una plaga consiste en mantener la densidad de su población debajo del nivel en el cual comienza a causar perjuicio económico”.

Existen diferentes mecanismos que permiten actuar sobre las plagas para impedir daños en los cultivos. Estos se clasifican en [10]:

Control mecánico: eliminación de insectos y órganos de plantas que ya han sido infestados de forma manual. También aquí se incluye el uso de barreras como mecanismo de exclusión de los insectos.

Control físico: se utilizan factores físicos dentro de ciertos valores que resultan nocivos para la plaga. Dentro de estos se puede nombrar temperatura, humedad, radiación, etc.

Control biológico: cuando actúan depredadores, parásitos, patógenos que afectan a la supervivencia del insecto. Puede ser de forma natural, o artificial cuando es manipulado por el hombre.

Control químico: se refiere a la utilización de agentes químicos llamados plaguicidas, que resultan tóxicos para los organismos en cuestión. Se determina la cantidad a utilizar, la periodicidad de su uso, concentración, etc.

Control etológico: se fundamenta en la respuesta de comportamiento de organismos a determinados estímulos. Dentro de las aplicaciones se pueden mencionar: sustancias repelentes y atrayentes, feromonas, la utilización de la luz, trampas pegantes, etc.

Control genético: es un campo que recién está empezando a desarrollarse. Una de las primeras aplicaciones es la esterilización de insectos, para que compitan por el apareamiento con insectos no estériles, lo cual permite la reducción de la población.

Control legal: se refiere a determinaciones tomadas por parte de un gobierno o autoridad para prevenir el ingreso de una plaga, dificultar su proliferación, evitar su diseminación o para lograr su erradicación. Dentro de las medidas se encuentran cuarentenas, reglamentación de cultivos, etc.

Control integrado o manejo integrado de plagas (MIP): es el uso de los diferentes métodos de forma complementaria, de modo de tener un efecto en conjunto sobre la plaga y reducir los riesgos que puede traer la utilización de cada método por separado.

1.2.1. Plaguicidas

Según la definición de la FAO, plaguicida es “cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre su cuerpo” [11].

Dentro de los compuestos utilizados como plaguicidas o biocidas en la agricultura, existen diferentes grupos, según la acción específica que estos generan.

Herbicida: producto fitosanitario que se utiliza para eliminar hierbas no deseadas que impiden el crecimiento de un cultivo determinado.

Insecticida: compuesto que se usa para matar insectos que afecten los cultivos.

Fungicida: sustancia que se utiliza para eliminar o impedir la proliferación de enfermedades transmitidas por hongos.

Nematicida: elimina organismos nemátodos que parasitan los cultivos.

Rodenticidas: compuesto que se utiliza para matar o eliminar ratas, ratones y otros roedores perjudiciales en cultivos.

Otra clasificación, elaborada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) se basa en el grado de toxicidad que presentan. Ésta se determina como la dosis letal 50 (DL₅₀) en estudios con animales, definida como la cantidad de una sustancia en miligramos por kilogramo de peso corporal, necesario para matar al 50% de la población experimental (usualmente ratas de laboratorio) en los que se ensaya el efecto letal de la sustancia, administrando la sustancia ya sea por vía oral o dérmica, durante un período de tiempo determinado y seguimiento en un período post-exposición. A menor número de DL₅₀ mayor toxicidad tiene un compuesto. En la tabla 1 se muestran los diferentes grupos:

Tabla 1: Clasificación de plaguicidas. [12]

Clasificación Toxicológica de los Plaguicidas				
Clasificación de la OMS según los riesgos	Formulación Líquida DL50 Aguda		Formulación Sólida DL50 Aguda	
	Oral	Dermal	Oral	Dermal
Clase I a Productos Sumamente Peligrosos	>20	>40	>5	>10
Clase I b Productos Muy Peligrosos	20 a 200	40 a 400	5 a 50	10 a 100
Clase II Productos Moderadamente Peligrosos	200 a 2000	400 a 4000	50 a 500	10 a 1000
Clase III Productos Poco Peligrosos	2000 a 3000	> a 4000	500 a 2000	> a 1000
Clase IV Productos que Normalmente No Ofrecen Peligro	> a 3000		> a 2000	

Los compuestos químicos han sido utilizados por la humanidad desde los inicios de la agricultura, existiendo registros del uso de azufre inorgánico (1900 a.C.), arsénico (900 d.C.), arseniato de plomo, ácido bórico, etc. [13]. Pero no fue hasta la segunda guerra mundial, que se empezaron a desarrollar sustancias de origen artificial para su uso como biocidas. El dicloro difenil tricloroetano (DDT) fue uno de los primeros en surgir, siendo destinado a la eliminación del mosquito transmisor del tifus, que atacaba a los soldados en los campos de guerra en Italia [14].

Luego se produjo la llamada “Revolución Verde”, que fue un cambio en el paradigma de producción agraria, cuyo objetivo fue aumentar la productividad y el rendimiento de los cultivos ante una población mundial que crecía de manera exponencial.

Las prácticas agrícolas tradicionales (rotación de cultivo, control biológico de plagas, etc.) fueron sustituidas por nuevas tendencias de producción intensiva como: el monocultivo, la utilización de semillas modificadas genéticamente y el uso intensivo de agroquímicos [15].

En la tabla 2 se puede observar los diferentes períodos en el desarrollo de plaguicidas, según su composición y características:

Tabla 2: Cronología en aparición de plaguicidas [16]

Período	Ejemplo	Fuente	Características
1800-1920	Primeros plaguicidas orgánicos, nitrofenoles, clorofenoles, creosota, naftaleno, aceites de petróleo	Química orgánica, productos derivados de la elaboración de gas de carbón, etc.	Con frecuencia, carecen de especificidad y eran tóxicos para el usuario o para organismos que no eran los destinatarios
1945-1955	Productos orgánicos clorados, DDT, HCCH, ciclodien. clorados	Síntesis orgánica	Persistentes, buena selectividad, buenas propiedades agrícolas, buenos resultados en materia de salud pública, resistencia, efectos ecológicos nocivos
1945-1970	Inhibidores de la colinesterasa, compuestos organofosforados, carbamatos	Síntesis orgánica, buena utilización de las relaciones estructura-actividad	Menor persistencia, cierta toxicidad para el usuario, algunos problemas ambientales
1970-85	Piretroides sintéticos, avermectinas, imitaciones de las hormonas juveniles, plaguicidas biológicos	Perfeccionamiento de las relaciones estructura-actividad, nuevos sistemas de selección de objetivos	Cierta falta de selectividad, resistencia, costos y persistencia variable
1985-	Organismos obtenidos por la ingeniería genética	Transferencia de genes para plaguicidas biológicos a otros organismos y a plantas y animales beneficiosos. Alteración genética de las plantas para que resistan mejor a los efectos no deseados de los plaguicidas	Posibles problemas con mutaciones y fugas, perturbación de la ecología microbiológica, monopolio de los productos

Con el gran aumento en la cantidad y uso de plaguicidas sintéticos, fue creciendo la preocupación por las consecuencias que estos podían traer, tanto para el ambiente como para el ser humano.

La mayoría de estos compuestos son altamente persistentes en la naturaleza, por lo tanto al acumularse en el ambiente encuentran diferentes vías de contaminación [17]:

Contaminación del agua: Por aplicación directa a los cursos de agua, por infiltración en aguas subterráneas o escurrimiento superficial de zonas agrícolas y aguas residuales de industrias productoras de plaguicidas.

Contaminación del suelo: los compuestos pueden contaminar el suelo ya sea por arrastre desde la planta por lluvia o derrames de producto.

Contaminación del aire: cuando los compuestos son diseminados por medios aéreos las partículas pueden ser arrastradas más allá de la zona de aplicación. También algunas sustancias pueden volatilizarse del suelo, o los compuestos clorados poco solubles en agua que se ubican en la interface agua-aire.

Por otro lado, la resistencia es otro factor adicional a tener en cuenta. Esta se refiere al cambio heredable en la sensibilidad de una plaga ante un determinado producto [18]. Se ha demostrado, que las plagas encuentran mecanismos evolutivos que las hacen más resistentes, lo que genera la necesidad de utilizar dosis cada vez mayores para una misma plaga, agravando aún más la situación.

Por todos estos motivos, el hombre entra en contacto con estos compuestos de forma directa o indirecta; ya sea, por exposición de trabajadores del sector agrícola, por cercanía de los campos fumigados a los centros urbanos, por contaminación de cursos de agua para consumo humano o por alimentos que no hayan sido debidamente tratados.

Las intoxicaciones por plaguicidas representan un problema que afecta a gran parte de la población mundial, especialmente en los países en desarrollo. En la actualidad no existen estimaciones confiables sobre el número de personas que sufren efectos adversos por plaguicidas, debido entre otros motivos a la falta de definición normalizada de casos.

Según un informe presentado en el año 2017 por la Asamblea General de Naciones Unidas "...se calcula que los plaguicidas son responsables de 200.000 muertes por intoxicación aguda al año, de las cuales el 99% se produce en países en desarrollo, donde las normas en materia de salud, seguridad y medio ambiente son menos estrictas y se aplican con menos rigor. Si bien los datos disponibles sobre la utilización mundial de plaguicidas son incompletos, en general se está de acuerdo en que la aplicación de plaguicidas ha aumentado drásticamente en los últimos decenios." [19]

Es por todo lo mencionado anteriormente, que es preciso generar nuevas alternativas que sean ambientalmente amigables y no afecten a la salud.

1.2.2. Bioplaguicidas

Una alternativa de gran potencial ante la situación derivada de los agroquímicos de origen sintético, es un grupo de compuestos denominados aceites esenciales. Estos son

componentes sintetizados por plantas aromáticas y que cumplen diversas funciones biológicas, como la atracción de insectos para la polinización, repelencia, protección contra microorganismos, insectos, etc; se encuentran en diversas partes de la materia vegetal (hojas, tallos, flores, raíces, etc.) y se pueden obtener por diferentes procesos extractivos, dentro de los cuales se puede mencionar: hidrodestilación, destilación con vapor, microondas, extracción con dióxido de carbono supercrítico, etc.

Se caracterizan por ser compuestos volátiles, acompañado por olores y fragancias fuertes.

Los aceites esenciales encuentran aplicaciones en la industria cosmética, como aditivos alimentarios, productos sanitarios, en odontología, remedios naturales, etc. [20].

En las últimas décadas, se ha contemplado la utilización de algunos aceites esenciales, como base para la producción de biocidas naturales en el marco del manejo integrado de plagas, encontrándose resultados satisfactorios en una gran cantidad de aplicaciones.

La investigación y el desarrollo de su aplicación se enfocan en atenuar la contaminación ambiental causada por residuos de plaguicidas químicos, aunque por su naturaleza biológica también promueven el desarrollo sustentable de la agricultura. El desarrollo de nuevos bioplaguicidas estimula la modernización de la agricultura y reemplazo gradual de plaguicidas químicos.

Dentro de las ventajas que se pueden encontrar de este tipo de compuestos cabe destacar las siguientes:

- Son menos persistentes que los sintéticos, por ser biodegradables.
- Presentan alta especificidad, afectando solo a la plaga objetivo en contraste con el amplio espectro de los plaguicidas convencionales cuya acción puede afectar a diferentes organismos como aves, insectos o mamíferos y plantas.
- Generan poca resistencia en el organismo objetivo.

En la tabla 3 se puede observar algunos ejemplos de diferentes compuestos utilizados en diferentes insectos y microorganismos y las concentraciones utilizadas:

Tabla 3: Ejemplos de utilización de aceites esenciales contra microorganismos. [20]

EOs or components	Organisms	Concentrations	References
21 essential oils <i>Acorus gramineus</i> <i>Schizonepeta tenuifolia</i> <i>Zanthoxylum piperitum</i> Pulegone, Menthone, Limonene <i>Lavandula angustifolia</i>	<i>Lycoriella ingenua</i> (larvae)	25, 12.5, 3.125 µg/mL air	Park et al. (2006b)
	<i>Giardia duodenalis</i> <i>Trichomonas vaginalis</i> <i>Hexamita inflata</i>	LC50 1.21, 6.03, 15.42 µg/mL air 0.1%, 1%	Moon et al. (2006)
<i>Apium graveolens</i> , <i>Carum carvi</i> , <i>Curcuma zedoaria</i> , <i>Piper longum</i> , <i>Illicium verum</i>	<i>Aedes aegypti</i> (adult)	5.44–8.83 µg/mg	Chaiyasit et al. (2006)
<i>Allium sativum</i> <i>Allium cepa</i> <i>Allium fistulosum</i>	<i>Trichophyton rubrum</i> <i>Trichophyton erinacei</i> <i>Trichophyton soudanense</i>	MICs 64 µg/mL	Pyun and Shin (2006)
11 essential oils from Coniferous trees <i>Curcuma zedoaria</i>	<i>Coptotermes formosanus</i> (termite)	10 mg/g LC50 2.6 mg/g	Cheng et al. (2007)
	<i>Aedes aegypti</i> (larvae)	LC50 33.45 ppm LC99 83.39 ppm	Champakaew et al. (2007)
18 essential oils	<i>Aedes aegypti</i> <i>Aedes albopictus</i> <i>Anopheles dirus</i> <i>Culex quinquefasciatus</i> (mosquitoes)	10 % solution (repellency)	Tawatsin et al. (2006)
<i>Salvia macrochlamys</i> <i>Salvia recognita</i>	<i>Plasmodium falciparum</i> <i>Candida albicans</i> <i>Cryptococcus neoformans</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Mycobacterium intracellulare</i>	IC50 17, 12 µg/mL 200 µg/mL	Tabanca et al. (2006)
Oregano	<i>Escherichia coli</i>	0.05, 0.01%	Fabian et al. (2006)

1.2.2.1. Cetonas terpénicas

En el presente trabajo se utilizaron dos cetonas terpénicas (pulegona y timoquinona), cuya actividad insecticida frente a *Sitophilus zeamais* fue previamente evaluada y confirmada por la Cátedra de Química Orgánica de la FCEFyN (UNC), grupo de investigación liderado por el Dr. Julio Zygadlo, perteneciente al IMBIV (CONICET) y al ICTA (FCEFyN) [21].

Estos compuestos son una alternativa viable para la prevención de la plaga, ya que según su toxicidad en mamíferos son clasificados como poco y moderadamente peligrosos, en contraposición con los plaguicidas actualmente utilizados que son considerados como altamente peligrosos [22].

Brevemente, el mecanismo de acción contra *Sitophilus zeamais* parece estar determinado por la capacidad de las cetonas α,β -insaturadas de inhibir la actividad de la enzima acetilcolinesterasa (AChE), la cual interviene en la transmisión entre células del sistema nervioso, como principal sitio de acción [22].

1.2.2.1.1. R-(+)pulegona

La R-(+)-pulegona es un compuesto natural, perteneciente al grupo de monoterpenos, que se encuentra en algunos aceites esenciales de plantas como *Nepeta cataria* (hierba gatera), *Mentha piperita* (menta) y *Mentha pulegium* (poleo).

Su fórmula molecular es $C_{10}H_{16}O$ y su nombre según la I.U.P.A.C es (R)-5-metil-2-(1-metiletilidieno)-ciclo-hexano. Es un líquido incoloro con una densidad de 0,9346 g/mL, y su punto normal de ebullición es 224 °C. Es soluble en alcohol e insoluble en agua. [23].

En la figura 4 se presenta la formula estructural:

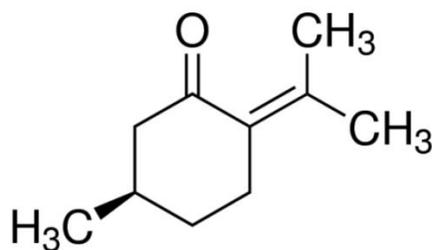


Figura 4: R-(+)-pulegona - Formula Estructural [24]

Este metabolito se utiliza como aromatizante de alimentos y bebidas y para medicamentos a base de hierbas, entre otras aplicaciones. [25]

1.2.2.1.2. Timoquinona

Es un monoterpeno, que se encuentra en gran variedad de plantas, principalmente en *Nigella sativa*. Su fórmula molecular es $C_{10}H_{12}O_2$ y según la I.U.P.A.C se denomina 2-metil-5-(propan-2-il)ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona. [26]

Es un compuesto que se presenta como cristales con una amplia gama de colores, que va desde el blanco a amarillo oscuro, naranja y marrón. Su peso molecular es 164.2 g [27]. Sus puntos normales de fusión y ebullición son 50,2 °C y 232,2 °C respectivamente. En la figura 5 se presenta la formula estructural:

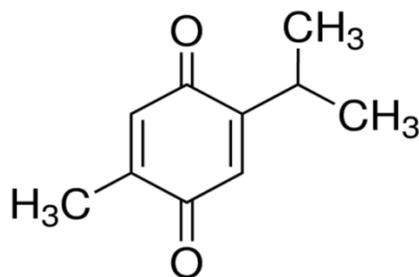


Figura 5: Timoquinona - Formula Estructural [27]

Este compuesto tiene potenciales usos medicinales, estudiándose su aplicación en enfermedades neurodegenerativas tales como Alzheimer, Parkinson y esclerosis múltiple. También se ha propuesto su uso para el tratamiento de algunos tipos de cáncer [28].

1.3. Envase Activo

Según la definición del Código Alimentario Argentino Envases Alimentarios son "...los destinados a contener alimentos acondicionados en ellos desde el momento de la fabricación, con la finalidad de protegerlos hasta el momento de su uso por el consumidor de agentes externos de alteración y contaminación así como de la adulteración" [29].

En las últimas décadas, se ha incrementado la demanda de productos más seguros e inocuos por parte de los consumidores. Por otro lado, se observa una tendencia creciente a la globalización y expansión de los mercados, aumentando las distancias y tiempos de distribución. Esto ha suscitado el desarrollo de nuevas tecnologías y mecanismos de preservación de los alimentos para aumentar su tiempo de vida útil.

Uno de los principales avances en este aspecto son los denominados *envases activos*.

En estos, en contraposición con los envases tradicionales ("pasivos"), donde los materiales son inertes y solo sirven de contención y como barrera para el alimento, se procura además una interacción del envase ya sea con el alimento o el entorno, en algunos casos con transferencia activa de masa [30].

"El envase *activo* es aquel que cambia las condiciones del envasado para extender la vida útil del alimento así como mantener la seguridad, las características sensoriales mientras mantiene la calidad del producto" [31].

Existen hoy en día diversos métodos desarrollados para el envasado activo en la industria alimenticia. Dentro de los cuales se puede mencionar:

Eliminadores de gases: algunas sustancias gaseosas producen cambios perjudiciales en los alimentos, como son el caso del oxígeno que genera la oxidación de ciertos constituyentes, o el etileno que acelera procesos de maduración y respiración de frutas y verduras. En estos casos es usual utilizar dispositivos que permiten la eliminación completa de esos gases en la atmósfera del alimento.

Reguladores de humedad: el control de la humedad es un factor importante en la calidad e inocuidad alimentaria. Un nivel alto de humedad puede llegar a ablandar alimentos y cambiar la consistencia original, pero también favorece el desarrollo microbiano. En estos casos se usan películas permeables al vapor, películas desecantes, etc.

Envases antimicrobianos: es la incorporación de algún agente o compuesto que inhiba el desarrollo de posibles agentes microbianos que degraden el alimento o puedan ser perjudiciales para la salud (bacterias, hongos).

Envases antioxidantes: se incorporan aditivos que impiden la oxidación de lípidos y otros compuestos sensibles al O₂, lo que aumenta la vida útil de alimento.

Liberación/absorción de olores y sabores: en algunos casos se utilizan dispositivos para absorber olores y sabores que son emitidos por el material de envase y que disminuyen la calidad organoléptica del alimento. [32]

1.3.1. Incorporación del componente activo

Existen diferentes formas de incorporar un componente activo a un envase alimentario. Una de las técnicas más habituales, es el uso de sistemas de bolsas o sacos, los cuales se incorporan dentro del envase como dispositivos independientes. Estos, contienen una membrana semipermeable que permite la transferencia de masa hacia o desde el alimento (por ej. las almohadillas absorbentes de humedad en carne empacada) [33].

Otra posibilidad, es la incorporación de la sustancia activa directamente en el seno del material de envase. La sustancia queda atrapada en la matriz polimérica y luego por procesos difusivos migra hacia el interior del envase o hacia el entorno, dependiendo del fin buscado. Así, se evita que el consumidor encuentre un objeto extraño dentro del envase, lo que puede llegar a generar rechazo y desconfianza sobre la calidad sanitaria del alimento.

Dentro de las alternativas para la aplicación de este segundo método se encuentran:

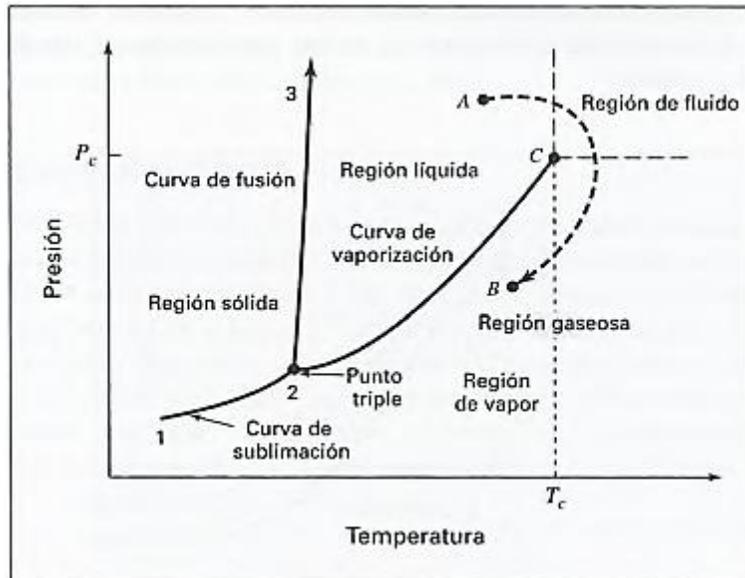
- La disolución de la sustancia en el polímero fundido.
- La inmersión del film en una solución de la sustancia activa.
- El recubrimiento superficial del film por spray.

Por último, un método novedoso que se ha propuesto en los últimos años, y que entra dentro de la técnica de inmersión, es la impregnación a alta presión utilizando dióxido de carbono supercrítico como coadyuvante. Esta tecnología consiste en la disolución del principio activo en CO₂ en estado supercrítico, el cual sirve como agente de transporte y penetración en la matriz polimérica. Este método presenta ciertas ventajas operativas que caben mencionar: las temperaturas de trabajo son bajas, lo que permite actuar con compuestos termolábiles y reducir costos energéticos; no genera efluentes ya que el CO₂ puede ser recuperado en su totalidad de forma gaseosa; se alcanza un buen grado de penetración, ya que el CO₂ supercrítico provoca el hinchamiento del polímero incrementando la difusividad del compuesto en su interior. Es por estas características distintivas, que en el marco de este trabajo se utiliza dicha técnica.

1.3.2 Fluidos Supercríticos

Un diagrama de fases representa los diferentes estados que pueden tener una sustancia pura o una mezcla, dependiendo de las variables del sistema. El diagrama Presión-Temperatura representa la presión de una sustancia en función de su temperatura.

En la gráfica 3 se puede observar la forma típica que presenta este tipo de diagrama para una sustancia pura:



Gráfica 3: Diagrama Presión-Temperatura para sustancias puras [34].

Las líneas representan los puntos en los que pueden coexistir dos fases en equilibrio y separan a las regiones de una sola fase.

El punto en el cual coinciden las tres líneas se denomina punto triple, existiendo en equilibrio las tres fases (líquido-sólido-gas).

En la línea 1-2 hay un equilibrio sólido-vapor.

En la línea 2-3 hay un equilibrio sólido-líquido.

En la línea 2-C hay un equilibrio líquido-vapor, donde coexiste la sustancia en estado líquido y vapor, hasta llegar al punto C (“punto crítico”). Dicho punto corresponde a las máximas condiciones de temperatura y presión (T_c y P_c) en las que pueden coexistir ambas fases. Por arriba de la temperatura y presión críticas, el fluido se encuentra en un estado llamado “supercrítico”, donde las fases se hacen indistinguibles.

1.3.2.1. Propiedades de los fluidos supercríticos

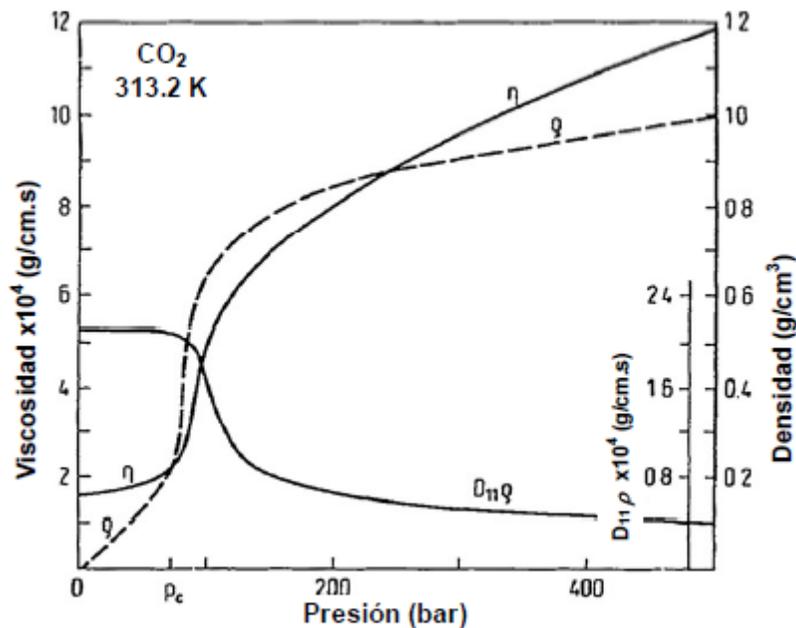
Los fluidos supercríticos (FSC) tienen ventajas operativas respecto de líquidos y gases, ya que presentan propiedades intermedias entre estos últimos. Exhiben características de transporte similares a la de los gases (baja viscosidad, elevada difusividad y muy baja tensión superficial) y densidades próximas a la de los líquidos.

La densidad de un FSC se ve muy influenciada por pequeñas variaciones en las condiciones de presión y temperatura, especialmente en la región cercana al punto crítico;

mientras que aumenta considerablemente con la presión, disminuye con la temperatura. A la vez, en presencia de un soluto, se produce un fenómeno particular que es el aumento en la densidad local del FSC en las inmediaciones de la partícula de soluto disuelto, lo que no se observa en gases y líquidos, lo cual tiene gran implicancia en procesos de adsorción-desorción de solutos en FSC [35].

Respecto a la viscosidad y el coeficiente de difusión se puede observar en la gráfica 4 como se ven afectados estos parámetros en la región crítica y supercrítica para un fluido típico, el CO₂. La viscosidad parece tener un comportamiento similar a la de la densidad, con una variación muy grande en la zona crítica, lo que indica una influencia muy grande de la densidad sobre este parámetro. La baja viscosidad de los fluidos supercríticos en comparación con líquidos provoca que las caídas de presión durante el transporte del fluido a través de conductos o lechos empacados sean pequeñas facilitando el contacto entre fases y contribuye a acelerar la transferencia de masa.

El coeficiente de difusión como se puede observar en la gráfica 4 tiene una caída, que se entiende en términos de un aumento en la densidad y la viscosidad con la presión.



Gráfica 4: Variación de diferentes propiedades del CO₂ con la presión. η = viscosidad; ρ = densidad; D = difusividad [35].

En cuanto a la solubilidad de otras sustancias en FSC, esta depende fuertemente de las condiciones de presión y temperatura. La temperatura tiene dos efectos contrapuestos: un aumento reduce la densidad del FSC, lo que disminuye su poder solvente; pero también se incrementa la presión de vapor de los solutos, lo que favorece su disolución. Por lo tanto, se debe tener en cuenta la influencia de ambos efectos para generar la mejor condición buscada.

Estas características junto con bajos valores de la tensión superficial, permite a los FSC y los solutos disueltos en ellos penetrar e impregnar con facilidad una matriz sólida.

1.3.2.2. Dióxido de carbono supercrítico

En el marco de este trabajo, se utilizará para la impregnación supercrítica dióxido de carbono, ya que presenta ciertas características que son favorables a la hora de utilizarlo como fluido supercrítico.

- En primer lugar, en la tabla 4 se pueden observar las condiciones a partir de las cuales diferentes fluidos llegan a la condición supercrítica:

Tabla 4: Propiedades críticas de algunas sustancias [36]

Disolvente	$T_c, ^\circ\text{C}$	P_c, MPa	$\rho_c, \text{kg.m}^{-3}$
Dióxido de carbono	30,9	7,37	468
Hexafluoruro de azufre	45,5	3,77	735
Oxido nitroso	36,4	7,25	452
Trifluorometano	26	4,82	525
Amoniacó	132,3	11,35	235
Xenón	16,5	5,84	1110
Agua	373,9	22,06	322
Metanol	239,4	8,09	272
Etanol	240,7	6,14	276
2-Propanol	235,1	4,76	273
Etano	32,2	4,88	203
Eteno	9,1	5,04	214
Propano	96,6	4,25	217
Tolueno	318,5	318,5	292

- El CO_2 tiene una T_c (31°C) muy inferior a la de otros compuestos y cercana a la temperatura ambiente. Esto implica dos ventajas significativas a la hora de realizar la impregnación: el gasto energético para alcanzar la condición supercrítica es menor y por

otro lado se evita la degradación de compuestos termolábiles como lo son las cetonas propuestas en este proyecto.

- Su alta densidad crítica (486 kg/m^3) le otorga un buen poder solvente en condiciones leves de presión y temperatura.
- Es un gas en condiciones ambientales, permitiendo su completa evaporación y eliminación del producto final por simple despresurización.
- No es tóxico, reactivo ni inflamable, permitiendo una operación más segura.
- Por último, es un compuesto de bajo costo y amplia disponibilidad.

1.3.2.3. Impregnación supercrítica

El proceso de impregnación supercrítica consiste en la solubilización de una sustancia o mezcla de sustancias en el seno del CO_2 supercrítico, para luego penetrar en una matriz polimérica. Esto es posible ya que el CO_2 penetra en el polímero y actúa como un “lubricante” que facilita el deslizamiento de las cadenas poliméricas unas sobre otras, generando un aumento en el volumen libre y la permeabilidad que facilita la difusión del componente a impregnar; a este fenómeno que ocurre en la matriz se lo denomina “hinchamiento” y/o plastificación [37].

El proceso finaliza con la despresurización del sistema que genera la salida del CO_2 en estado gaseoso, quedando así el soluto disuelto retenido en la matriz polimérica.

El proceso tiene muchos parámetros a considerar, a saber: las propiedades físico-químicas del FSC mencionadas anteriormente (viscosidad, densidad, etc), así como la interacción con el soluto a disolver. Por esto se debe considerar las variables del sistema como la presión, la temperatura, concentración del soluto, etc.

En el proceso hay que considerar los cambios físicos y estructurales que se generan en el polímero, ya que este debe mantener la aptitud en cuanto a las características mecánicas y de funcionamiento como material de envase.

1.4. Material de impregnación

Los materiales plásticos son ampliamente utilizados en la industria para la elaboración en la utilización y de los materiales plásticos para la constitución de envases debido a que presentan algunas propiedades favorables que caben destacar [38]:

Baja densidad: Son materiales ligeros, lo cual permite la reducción en los costos, tanto de transporte distribución y almacenamiento.

Flexibles y extensibles: Pueden soportar grandes esfuerzos sin fractura y recobrar su forma y dimensiones originales cuando esta fuerza es removida.

Alta resistencia a la corrosión: son altamente resistentes a la humedad, oxígeno, ácidos débiles y soluciones salinas. Algunos plásticos tienen mayor resistencia a los solventes orgánicos.

Resistencia al impacto: Por naturaleza estos materiales son resistentes al impacto, que en algunos casos puede ser mejorada mediante la incorporación de aditivos.

Baja conductividad térmica: Tienen un alto coeficiente de aislamiento térmico lo cual puede ser ventajoso a veces para controlar variaciones de temperatura externas.

Propiedades ópticas: Ofrecen muchas posibilidades en cuanto la transparencia, color, esta propiedad puede ser modificada haciendo uso de pigmentos o colorantes.

Integración del diseño: Procesos de producción y las propiedades del plástico ofrecen la posibilidad de diseñar y manufacturar formas polifuncionales, fluyen y se moldean bajo determinadas condiciones que permiten variar las formas, tamaños y estructuras.

Económicos: Tomando en cuenta su densidad, la materia prima del plástico es relativamente económica. Y este precio es adecuado a las necesidades del mercado.

Higiénicos: En la mayoría de los casos son químicamente inertes, un diseño adecuado del envase en cuanto a materias primas y hermeticidad hacen a los envases altamente higiénicos y herméticos.

Versatilidad: En sus propiedades de barrera de los gases como el oxígeno, etileno, nitrógeno, la humedad y la luz.

1.4.1. Polietileno

Los polietilenos constituyen la familia de termoplásticos más utilizados en el mundo, con una producción anual mundial de 150 millones de toneladas en 2013. Este material es utilizado en la fabricación de botellas y otros envases, tuberías, películas para envolturas y juguetes. A nivel mundial, aproximadamente un 40% de los plásticos producidos son destinados a utilizarse para envases o envolturas de sustancias o artículos alimenticios [39].

El polietileno (PE) es químicamente el polímero más simple. Su estructura química se representa como $(CH_2)_n$, conteniendo una unidad básica de etileno compuesta por dos

átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno que se repite. Cuando los carbonos en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno, se denomina polietileno ramificado. En este caso, dependiendo de la cantidad de ramificaciones se pueden obtener las dos variedades comerciales más conocidas: el polietileno de baja densidad (LDPE) y el de alta densidad (HDPE).

El LDPE, además de tener un costo bajo y encontrarse ampliamente disponible presenta propiedades estructurales que hacen posible que sea sometido a las condiciones propias de la impregnación supercrítica sin modificar su calidad. Por otro lado, posee un gran volumen libre en comparación con el polietileno de alta densidad lo que le da mayor capacidad de absorber compuestos. Todas estas características hacen del polietileno un material propicio para la impregnación.

1.4.2. Materiales compuestos

Los materiales compuestos se obtienen a partir de la unión de dos o más materiales, con el objetivo de obtener propiedades que no se conseguirían con los constituyentes por separado. Propiedades tales como rigidez, resistencia, peso, resistencia a la corrosión, dureza, son reforzadas o modificadas para lograr características específicas.

Muchos ejemplos se encuentran en la práctica, por mencionar: concreto (mezcla de cemento y grava), fibra de vidrio (fibra incrustada en polímero), cemento (material cerámico y metal).

Estos están constituidos por una matriz y un agente reforzante; la matriz permite mantener fijo el material de refuerzo mientras que el refuerzo imparte sus propiedades físicas y mecánicas a la matriz con la finalidad de mejorarla.

Dentro de estos materiales hay un tipo especial de materiales compuestos denominados nanocompuestos. Ponen la particularidad de que el tamaño del refuerzo se encuentra en el orden de los nanómetros. Por tanto, un nanocompuesto es un material sólido multifase, en el cual una de sus fases presenta como mínimo una dimensión entre 1 y 100 nanómetros.

Si bien es cierto que la adición de nanopartículas permite mejorar el comportamiento de los materiales, es necesario un control adecuado de su estructura, morfología y tamaño, ya que estos parámetros influyen de forma directa sobre las propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos. Asimismo, el grado de dispersión de los nanomateriales en la matriz y el nivel de adherencia existente en la interfaz matriz-refuerzo afectan las

propiedades mecánicas, la compatibilidad y el desempeño de los mismos. Por tanto, las características de los nanomateriales y el método de fabricación seleccionado determinan las propiedades y usos del nanocompuesto sintetizado.

Por otra parte, el desarrollo de los nanocompuestos poliméricos ha generado materiales con propiedades superiores a los materiales compuestos tradicionales. La adición de nanopartículas orgánicas o inorgánicas a matrices poliméricas termoplásticas o termoestables ha permitido mejorar las propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas de los mismos. Además, los nanocompuestos poliméricos debido a su multifuncionalidad, flexibilidad, facilidad de conformado y alta resistencia en relación a su peso, pueden ser utilizados en aplicaciones estructurales, arquitectónicas y biomédicas, así como en la producción de una variedad de accesorios para la industria en general. En los últimos años, diversas investigaciones llevadas a cabo en esta área, han mostrado que la incorporación de nanopartículas, en porcentajes inferiores al 5%, a matrices poliméricas, produce una mejora sustancial de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de la matriz [40].

1.4.2.1. Nanocompuesto LDPE/sepiolita

La sepiolita es un mineral que pertenece a la familia de los silicatos. Está compuesto por magnesio y posee la fórmula química $[\text{OH}_2\text{Mg}_8(\text{OH})_4\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$. Su estructura consiste básicamente en planos formados por una capa octaédrica de magnesio que se encuentra dispuesta entre dos capas tetraédricas externas de silicio, con capas intermedias de canales zeolíticos, los cuales son conformados por moléculas de agua.

En la figura 6 se puede observar una representación en tres dimensiones del arreglo atómico:

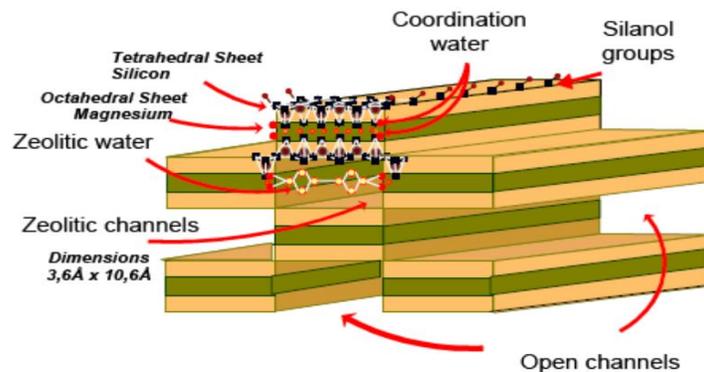


Figura 6: Arreglo tridimensional de sepiolita [41].

Esta disposición espacial genera una estructura en forma de agujas (figura 7), con partículas que alcanzan longitudes de 1 a 2 μm , un ancho de 0,01 μm y canales abiertos de $3,6 \times 10,6 \text{ \AA}$ de dimensión que circulan a lo largo del eje de la partícula.

Esta conformación imparte a la sepiolita propiedades exclusivas, siendo con un área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, el mineral arcilloso de mayor superficie dentro de su grupo.

Estas partículas están dispuestas formando agregados sueltos y porosos con una extensa red capilar que explica la alta porosidad y peso ligero debido a la gran cantidad de espacio vacío. [41]

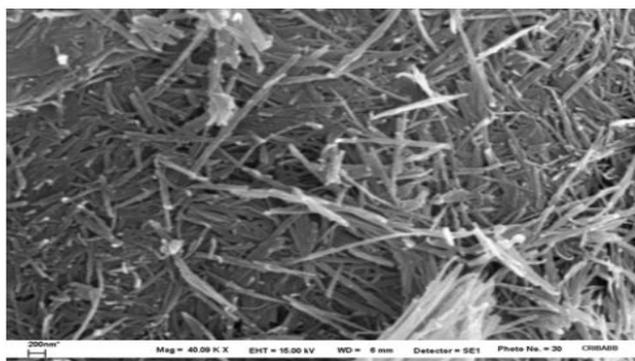


Figura 7: Imagen de la estructura en agujas de la sepiolita, obtenida por microscopía electrónica (SEM) [41].

La alta superficie y la porosidad le dan al compuesto la capacidad de absorber vapores y olores, y absorbiendo aproximadamente su propio peso de agua y otros líquidos.

Por todo lo expuesto anteriormente, la combinación de la sepiolita con polietileno puede traer un beneficio adicional para lograr una mayor retención de los compuestos cetónicos que se buscan impregnar en la matriz polimérica del envase.

En este proyecto se utiliza un material compuesto de polietileno y sepiolita desarrollado por investigadores de la Universidad Nacional de Córdoba conjuntamente con la Universidad de Perugia [42].

En la figura 8 se presenta una imagen microscópica de rayos X en la que se observa los films obtenidos con diferentes porcentajes de sepiolita (1 y 10 % porcentaje en peso):

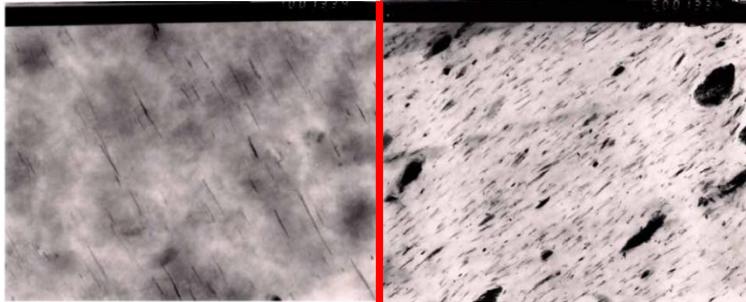


Figura 8: Microscopía de rayos X. A la izquierda muestra 1 %, a la derecha muestra 10 % [43].

CAPITULO 2: IMPREGNACIÓN SUPERCRTICA

2.1. Introducción

En el siguiente capítulo se desarrolla la fase experimental del proceso de impregnación de dos cetonas terpénicas (pulegona y timoquinona) en un film nanocompuesto constituido por polietileno de baja densidad (LDPE) y sepiolita, utilizando dióxido de carbono supercrítico como agente de transporte de las sustancias.

Se enumera los materiales y reactivos utilizados, así como los componentes del sistema de impregnación y la puesta en marcha y funcionamiento del equipo.

Se evalúa el rendimiento de la operación, entendido éste como el contenido de cetonas que quedan impregnadas en el film luego de cada ensayo; para esto se establece un diseño experimental factorial, el cual permite determinar la influencia de los diferentes parámetros del proceso minimizando la cantidad de ensayos a realizar. Las variables de estudio seleccionadas son: presión en la celda, fracción másica inicial de cetonas, porcentaje de sepiolita en el film, tiempo de impregnación y velocidad de despresurización.

Dichas variables fueron seleccionadas en base a experiencias previas y a un relevamiento de la literatura científica sobre impregnación supercrítica de polímeros.

Todas las experiencias se realizan en la planta piloto del Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA-FCEFyN-UNC).

2.2. Sustancias, materiales y equipo de impregnación.

2.2.1. Film nanocompuesto de polietileno/sepiolita

Se utilizó un film de polietileno lineal de baja densidad (LDPE), con diferentes porcentajes de sepiolita (1 y 10 % p/p), proporcionado por la Dra. Raquel Martini y desarrollado conjuntamente con el Centro de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Perugia (Italia) y la Planta Piloto de Ingeniería Química - PLAPIQUI (UNS - CONICET) [42].

Para la constitución del film nanocompuesto se utilizó polietileno de baja densidad Dowlex 2045 que proviene de DOW Chemical con distribución de peso molecular de 119000 g/mol y una polidispersión de 53,97; la sepiolita utilizada proviene de TOLSA (España).

Brevemente, para obtener el nanocompuesto se utilizaron dos extrusoras de cuchillo doble, en un tratamiento de tres pasos con diferentes programas de velocidad y

temperaturas, generando una buena dispersión del compuesto sepiolítico. Para más detalles se puede consultar el estudio de M. Kenny, S. E. Barbosa y col.[42].

2.2.2. Cetonas terpénicas

Se utilizaron R-(+)-pulegona (97 % pureza) y timoquinona (98 % de pureza) de laboratorios SIGMA-ALDRICH. Estos compuestos fueron gentilmente donados por el Dr. Julio Zygodlo (IMBIV-UNC-CONICET) y la Dra. Alfonsina Andreatta (UTN Regional San Francisco), para la realización de los ensayos.

2.2.3. Materiales

- Pinza de metal.
- Cutter.
- Espátula de metal.
- Vaso de precipitado.
- Capsula de vidrio.
- Balanza analítica.
- Micropipeta.
- Papel de aluminio.
- Llaves mecánicas.
- Bolsas de gel refrigerante.

2.2.4. Equipo de impregnación y sus componentes

- Líneas y válvulas resistentes a altas presiones (Swagelok, USA)
- Tubo de CO₂ extra seco (Linde Argentina, humedad < 10 ppm v/v)
- Manómetro analógico para control de presión en el tubo de gas y en la cámara de impregnación
- Celda de impregnación de 50 cm³ de volumen interno constituida por paredes de acero inoxidable que resiste hasta 250 bar de presión.
- Agitador magnético (Arcano, Argentina),
- Equipo calefactor (resistencia calefactora tipo abrazadera, conectada a un controlador de temperatura PID con termocupla, Instrelec, Argentina),

- Cable calefactor siliconado.
- Bomba o generador manual de presión (HiP, modelo 37-630, USA),
- O'rings de acrilonitrilo, dureza 90 shores A (Todo's Retenes, Argentina).

En la figura 9, se presenta el esquema del equipo de impregnación:

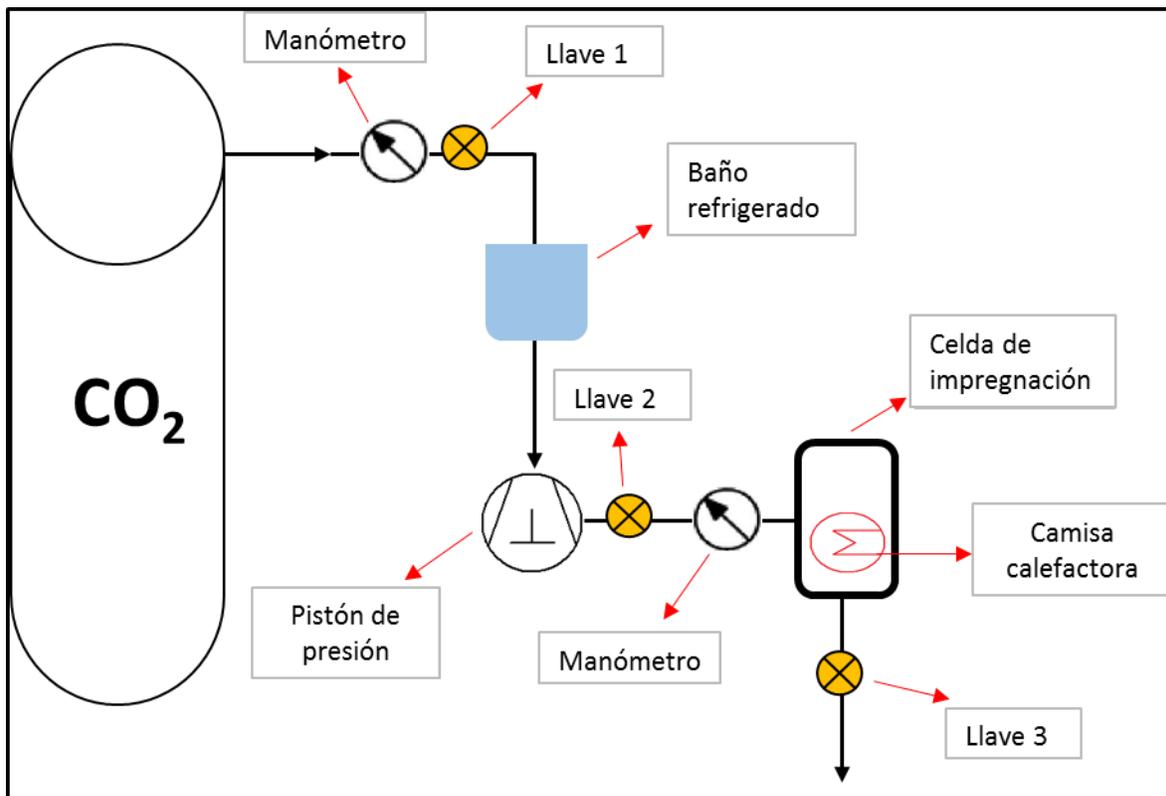


Figura 9: Esquema - sistema de impregnación y componentes.

El tubo de CO_2 contiene un manómetro para medir la presión de gas contenida y una válvula (llave 1) que permite el paso de gas al sistema. En el tramo siguiente la línea toma forma de espiral y está inmersa en un baño refrigerado para mantener el fluido en el estado líquido. Luego se encuentra el generador de presión, el cual permite acumular un cierto volumen de CO_2 líquido en su cilindro interior y luego mediante un pistón lograr la presión requerida para el sistema de impregnación. Una válvula (llave 2) controla el paso de CO_2 desde el generador hacia la celda de impregnación y entre la celda y la válvula se ubica un manómetro para verificar la presión durante el proceso de impregnación.

La celda se halla sostenida por un sistema de soporte para regular su altura y contener al manómetro; la temperatura se controla mediante una termocupla conectada a un sistema de control PID tipo abrazadera.

Por último, a la salida de la celda se conecta una válvula reguladora de caudal que permite la despresurización controlada del sistema y la eliminación del CO₂.

2.3. Desarrollo del ensayo de impregnación

2.3.1 Preparación de la celda de impregnación

Los films a ensayar se cortan en fragmentos de forma rectangular y con un peso aproximado de 50 mg, utilizando una balanza analítica de precisión ($d = 0,0001$ g). Se colocan en un soporte de malla metálica que mantiene los films separados entre sí, evitando que se adhieran, lo que permite el flujo libre del CO₂ con las cetonas disueltas a través de ambas caras de los films. Este soporte además mantiene a las muestras de film en posición vertical minimizando la deposición de gotas de cetonas sobre la superficie durante la despresurización (Figura 10-a).

Dentro de la celda se coloca un buzo magnético que se hace girar mediante un agitador magnético externo, para solubilizar los compuestos en el CO₂ y homogeneizar la concentración de la fase fluida durante el proceso de impregnación.

Por último, se dosifican los compuestos cetónicos; la pulegona es un compuesto líquido a temperatura ambiente, y por lo tanto se adiciona con micropipeta (utilizando diferentes calibres según la cantidad a dosificar). La timoquinona, un compuesto sólido, se dosifica con espátula metálica.

La celda se cierra herméticamente mediante un sistema de tapón con o-ring, en el cual la misma presión interna del sistema produce el sellado (Figura 10-b).

En la figura 10-c se observa la celda ya cerrada y conectada al sistema de calefacción:

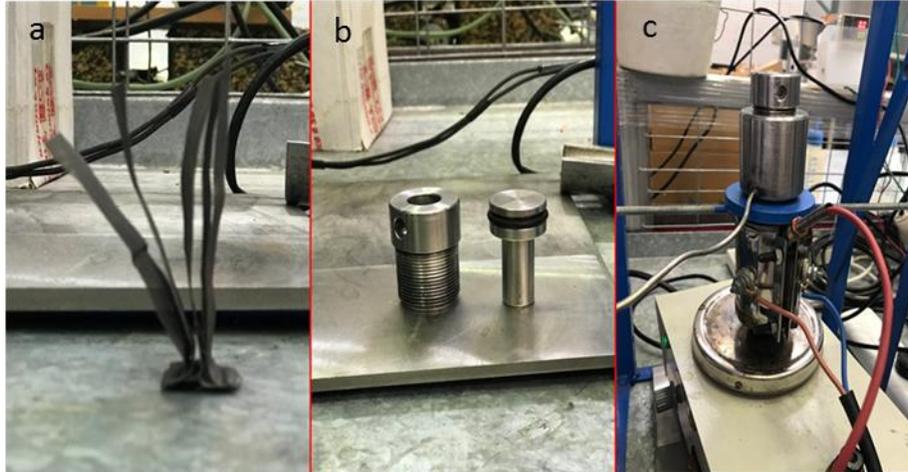


Figura 10: a – soporte metálico. b – tapa de la celda. c – celda conectada.

2.3.2. Inicio del ensayo

Se conecta la celda al sistema de impregnación y se verifica que se encuentran cerradas las válvulas 1, 2 y 3. El pistón del generador de presión inicialmente se encuentra totalmente cerrado como se observa en la figura 11:



Figura 11: Generador de presión.

A continuación, se coloca un baño refrigerante (hielo y agua) entre el tubo de gas y el pistón, en una zona en la que la línea toma forma de serpentín, con el objetivo de mantener el CO_2 en estado líquido.

En un primer momento, se abren las válvulas permitiendo el ingreso de CO₂ a la celda de impregnación, igualando la presión del tubo (50-60 bar).

Luego se cierra la llave de paso a la celda (llave 2) y se enciende tanto el sistema de agitación como el calefactor para lograr la temperatura de operación deseada.

Se procede a la carga del pistón de forma paulatina, lo cual permite un enfriamiento más efectivo del CO₂ en el serpentín, logrando que el mismo ingrese al cilindro en estado líquido.

Previo a la presurización de la bomba se cierra la válvula 1 para impedir el reflujó del CO₂ hacia el tubo. Una vez que el cilindro está cargado, se apaga el sistema de agitación (para impedir la migración de las cetonas aguas arriba) y se abre la llave de paso a la celda (válvula 2), para su llenado. La cantidad de cargas de CO₂ dependerá de la presión de operación necesaria para cada ensayo.

Una vez que se logran las condiciones de presión y temperatura establecidas, se verifica que no haya pérdidas en el sistema; este es el tiempo inicial del ensayo, a partir del cual se verifica que en todo momento la presión y la temperatura en la celda se mantengan constantes. A partir de este momento, se deja el sistema bajo condiciones constantes durante un cierto tiempo, durante el cual se produce la impregnación.

2.3.3. Conclusión del ensayo

En el momento en que concluye el tiempo del ensayo, se procede a la despresurización de la celda. Se apaga la camisa calefactora con el controlador de temperatura y el agitador magnético. En primer lugar, se conecta a la salida de la llave 3, un vaso que contiene alcohol, para impedir que las cetonas presentes en la corriente de salida se liberen al ambiente.

Se conecta una resistencia eléctrica a la línea de salida para calefaccionarla e impedir el congelamiento del CO₂, ya que la descompresión provoca una abrupta disminución de la temperatura (efecto Joule-Thomson).

El grado de apertura de la llave 3, depende de la velocidad de despresurización de cada ensayo; este, es un factor importante de control ya que de esto dependerá la evolución de las propiedades del CO₂ que tiene influencia tanto en la posible precipitación de las cetonas en el film, como así también la posibilidad de un arrastre de cetona por el gas de salida.

Una vez despresurizado el sistema hasta la presión atmosférica, se desconecta la celda, se extraen los films y se secan con papel tissue para remover restos de cetona que puedan quedar en su superficie, para proceder luego al pesado de los mismos. De esta manera se cuantifica sólo la cantidad de cetonas que realmente penetró en el material, y no la que se encuentra simplemente depositada o condensada en la superficie.

Finalmente se introducen los films en viales de vidrio, cerrándolos herméticamente para evitar pérdidas y se almacenan en condiciones de refrigeración (4 °C) hasta el momento de los análisis posteriores.

2.4. Diseño experimental

Para evaluar la influencia de las diferentes variables se aplica un diseño experimental factorial fraccional. Esto permite determinar la influencia de las variables de estudio en el rendimiento de la operación minimizando la cantidad de ensayos necesarios [44]. En nuestro caso de estudio se evalúan cinco variables: presión en la celda, velocidad de despresurización, tiempo de contacto, porcentaje de sepiolita en el film y fracción másica inicial de cetonas en la fase fluida. Se establecen dos niveles para cada variable. En la tabla 5 se presentan los dos niveles de análisis seleccionados para cada variable:

Tabla 5: Variables de estudio.

Variable	Nivel 1	Nivel 2
Presión	90 bar	130 bar
Tiempo de contacto	2 horas	4 horas
Fracción másica inicial de cetona	0,006	0,009
Porcentaje de sepiolita	1% p/p	10% p/p
Velocidad de despresurización	5 bar/min	20 bar /min

Los valores establecidos para las variables se dispusieron en base a un estudio previo realizado por Goñi y col. [45], así como de un relevamiento de la literatura científica sobre impregnación supercrítica de polímeros con compuestos naturales.

Cabe aclarar que las concentraciones de cetonas utilizadas son muy bajas y no representan un riesgo para la salud, y al ser compuestos volátiles tienen determinado tiempo de residencia en el material, que en el caso de llegar al consumidor final el contenido de cetona que puede quedar en su interior es muy bajo o nulo.

En todos los ensayos de impregnación la temperatura de trabajo se mantiene en 45°C. Esta temperatura fue seleccionada para garantizar por un lado que el fluido se encuentre en estado supercrítico, y por el otro para evitar la descomposición de las cetonas ya que son compuestos termolábiles.

Para este sistema de 5 variables a dos niveles, un diseño factorial fraccional $\frac{3}{4}$ correspondiente a 16 ensayos permite establecer el efecto de las 5 variables individuales de manera inequívoca. En la tabla 6 se muestran los ensayos a realizar:

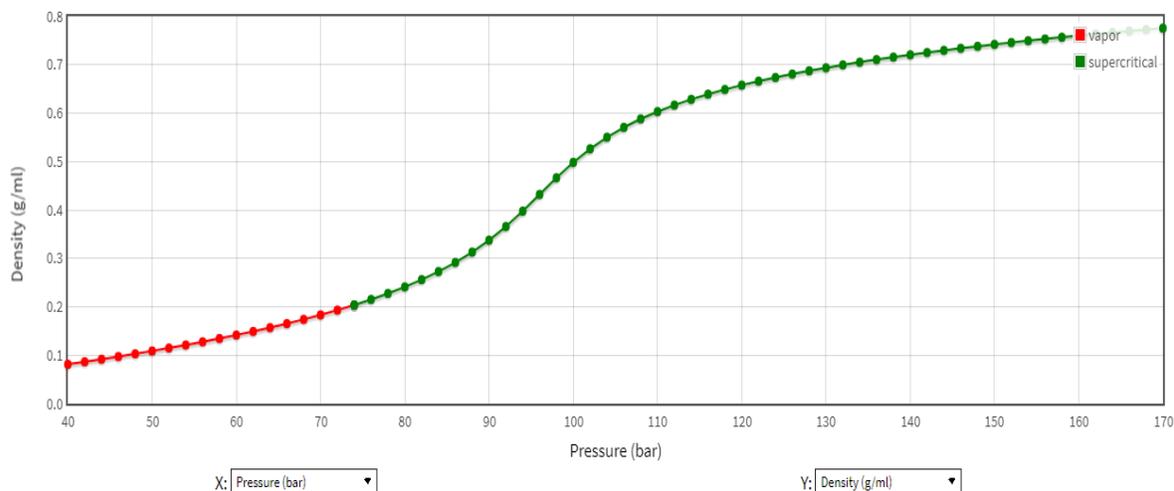
Tabla 6: Ensayos y condiciones.

Ensayo	Porcentaje de sepiolita	Fracción másica inicial de cetona	Presión (bar)	Velocidad de despresurización (bar/min)	Tiempo (h)
1	1%	0,006	90	5	4
2	10%	0,006	90	5	2
3	1%	0,009	90	5	2
4	10%	0,009	90	5	4
5	1%	0,006	130	5	2
6	10%	0,006	130	5	4
7	1%	0,009	130	5	4
8	10%	0,009	130	5	2
9	1%	0,006	90	20	2
10	10%	0,006	90	20	4
11	1%	0,009	90	20	4
12	10%	0,009	90	20	2
13	1%	0,006	130	20	4
14	10%	0,006	130	20	2
15	1%	0,009	130	20	2
16	10%	0,009	130	20	4

Cada ensayo es realizado utilizando dos muestras de film y se ejecutan en orden aleatorio para neutralizar posibles variables incontrolables del proceso.

Para determinar la cantidad de cetona a cargar en la celda para obtener las concentraciones requeridas en cada caso, es necesario conocer la cantidad de CO₂ que hay en la cámara de impregnación a las distintas presiones de trabajo.

En la gráfica 5, se muestra la densidad del CO₂ respecto de la presión a 45 °C:



Gráfica 5: Densidad vs Presión (CO₂) – 45 ° C [46].

En base a la densidad del gas y al volumen de trabajo de la celda, se establece la masa de CO₂ dentro de la celda a ambas presiones como se observa en la tabla 7:

Tabla 7: Propiedades de CO₂.

Temperatura (°C)	Presión (bar)	Densidad (g/ml)	Volumen (ml)	Masa (g)
45	90	0,3375	50	16,875
45	130	0,6936	50	34,68

Esto permite calcular la cantidad necesaria de cetonas a introducir en la celda en cada caso para obtener la fracción másica inicial requerida. Cabe aclarar que las concentraciones elegidas se encuentran por debajo de la solubilidad de las cetonas en esas condiciones de trabajo, lo cual garantiza que se encuentren totalmente disueltas en la fase fluida. Los valores de solubilidad de ambas cetonas en CO₂ supercrítico en distintos rangos de presión y temperatura fueron determinados en un Proyecto Integrador

anterior realizado por Hernán Mazzei y Leonardo Ortega, que puede consultarse para más detalles [47].

2.5 Análisis de resultados

La respuesta analizada es el rendimiento de impregnación, calculado como el incremento porcentual de peso del film, según la ecuación 1:

$$R\% = \left(\frac{M_f - M_0}{M_0} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

R : rendimiento.

M_f : masa final del film.

M_0 : masa inicial del film.

En un primer momento se ensayaron muestras del film en ausencia de cetonas (blanco), en las que no se observó variación de peso luego de la exposición al CO₂ supercrítico, comprobándose así que la diferencia de peso corresponde solo a la cantidad de cetona impregnada y no a la posible presencia de CO₂ que puede quedar ocluido en el film, o a la extracción de componentes del polímero (aditivos, cadenas de bajo peso molecular, etc.) por parte del CO₂.

En la tabla 8 se presentan los resultados para cada condición de ensayo. El rendimiento se informa como el valor promedio de dos réplicas \pm el desvío estándar (DE):

Tabla 8: Rendimiento por ensayo.

Ensayo	Rendimiento promedio \pm DE
1	2,81 \pm 0,10
2	3,72 \pm 0,29
3	7,45 \pm 0,93
4	8,70 \pm 1,66
5	2,71 \pm 0,50
6	5,06 \pm 0,04
7	2,79 \pm 0,39
8	2,45 \pm 0,25
9	5,35 \pm 1,03
10	4,60 \pm 1,12
11	6,03 \pm 0,53
12	2,99 \pm 0,89
13	2,68 \pm 0,94
14	3,86 \pm 0,50
15	2,36 \pm 0,18
16	4,42 \pm 0,09

En todos los ensayos de impregnación con cetona se obtiene una cierta incorporación de las cetonas en la matriz polimérica que va de $2,36 \pm 0,18$ % a $8,6 \pm 1,66$ %. El ensayo 4 (10 % de sepiolita, fracción másica inicial de cetona 0,009, presión 90 bar, velocidad de despresurización 5 bar/min y 4 horas de ensayo) es el que presenta el mayor rendimiento de impregnación, con un porcentaje de $8,70 \pm 1,66$ %.

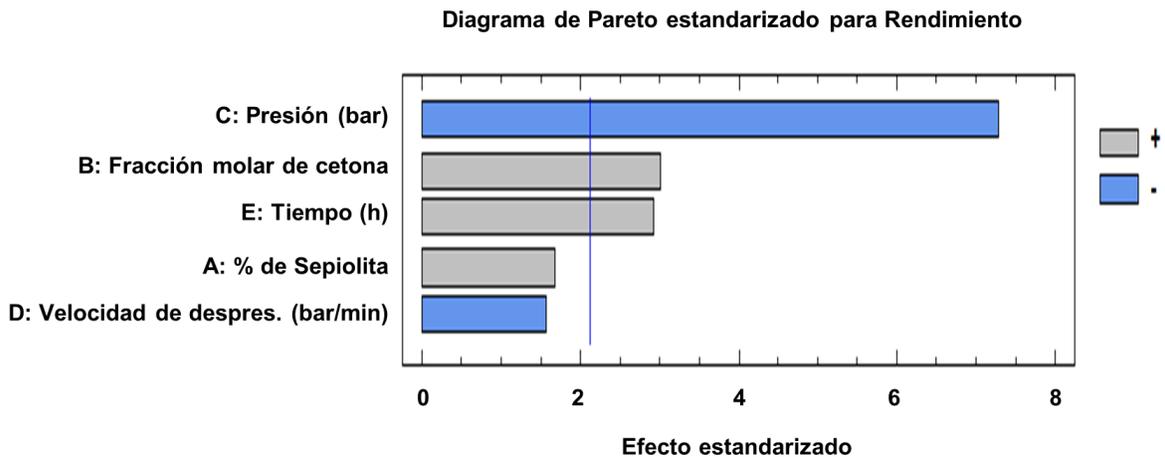
A partir de los datos obtenidos se realiza el análisis de varianza (ANOVA) utilizando el software Statgraphics. En la tabla 9, se presentan los resultados del análisis estadístico:

Tabla 9: Tabla ANOVA.

Factor	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A: Porcentaje de Sepiolita	1,54001	1	1,54001	2,82	0,1126
B: Fracción másica inicial de cetona	4,94551	1	4,94551	9,05	0,0083
C: Presión (bar)	28,9561	1	28,9561	52,99	0,0000
D: Velocidad de desp. (bar/min)	1,3448	1	1,3448	2,46	0,1363
E: Tiempo (h)	4,65125	1	4,65125	8,51	0,0101

El efecto de una variable se considera significativo cuando el parámetro P toma valores menores a 0,05. Las variables que cumplen con dicho requisito son: la fracción másica inicial de cetona, la presión y el tiempo de impregnación.

En la gráfica 6 se puede observar de forma visual los efectos en un diagrama de Pareto. La línea vertical indica a partir de qué punto la variable tiene significancia.



Gráfica 6: Diagrama de la influencia de variables en el rendimiento de impregnación.

Respecto al tipo de influencia que tienen las variables sobre el rendimiento, con color azul están representados los efectos positivos y con gris los efectos negativos. Un efecto es positivo cuando un incremento en una variable provoca un aumento en el rendimiento, y

un efecto es negativo cuando el incremento en la variable provoca una disminución del rendimiento.

2.6. Conclusiones

A partir de la información obtenida, se puede sacar las siguientes conclusiones:

- En primer lugar, se puede afirmar que el método de impregnación utilizando CO₂ supercrítico es efectivo para introducir los compuestos cetónicos en una matriz polimérica.
- El mejor rendimiento de impregnación se logró con las siguientes condiciones: 4 horas de tiempo de contacto, 10 % de sepiolita en el film, 0,009 % de fracción másica inicial de cetona, 90 bar de presión, velocidad de despresurización 5 bar/min.
- La presión parece ser el parámetro que tiene una mayor significancia para el rendimiento de la operación. Entre las dos condiciones utilizadas, el nivel más bajo (90 bar) genera los mejores resultados.

Esto se puede entender en base a dos efectos marcados que genera la presión sobre el proceso: por un lado, favorece la absorción de CO₂ por parte del polímero, y por lo tanto su hinchamiento, que genera más volumen libre para la difusión y penetración de las moléculas de soluto en la matriz. Por el otro, un aumento en la presión incrementa la densidad y el poder solvente del fluido, lo que provoca un desplazamiento del equilibrio de partición del soluto hacia la fase fluida. Los resultados obtenidos sugieren que en el rango estudiado predomina el segundo efecto. Es decir que en este caso es conveniente trabajar a presiones bajas donde posiblemente el reparto tiende a desplazarse hacia la disolución del soluto en el polímero. Además del efecto sobre el equilibrio termodinámico, el menor rendimiento a alta presión también se puede deber a que un aumento en la presión aumenta la viscosidad de CO₂, lo cual produce una reducción en las propiedades de transporte y una transferencia de masa más lenta. Por otra parte, un hinchamiento excesivo del material a presiones mayores podría generar un mayor incremento en el volumen libre, que podría facilitar mayor movilidad de las cetonas hacia afuera en el momento de la despresurización, reduciendo el rendimiento final.

- En cuanto a la fracción másica inicial de cetona, un aumento en la cantidad de cetona favorece un mayor rendimiento. Esto es esperable ya que, en todo proceso de

transporte y difusión, la fuerza impulsora es la diferencia de concentración, en este caso entre la fase fluida y el polímero.

- El rendimiento aumenta también con el tiempo de ensayo. Esto indica que el sistema no ha alcanzado el equilibrio termodinámico (saturación del polímero) a las 2 h de contacto, ya que al aumentar el tiempo a 4 h la cantidad de cetona impregnada se incrementa, es decir que el proceso de transferencia de masa continúa.
- El porcentaje de sepiolita no parece tener influencia en el rendimiento de impregnación para los niveles utilizados en el diseño (1 y 10 %). Un ensayo realizado en la mejor condición de impregnación en ausencia de sepiolita arrojó un rendimiento de impregnación de 5,18 % que es menor al obtenido en films con 1 % de sepiolita (8,54%). Esto pone en evidencia que la presencia de sepiolita sí aumenta el rendimiento de la impregnación, aunque el efecto no se incrementa con mayor cantidad del mineral debido posiblemente a que el efecto de absorción se contrapone con una agregación del mineral, lo que podría impedir la penetración de las cetonas por impedimento estérico.
- La velocidad de despresurización no tiene significancia sobre la impregnación. Esto sugiere que para alta (50 bar/min) o baja (5 bar/min) velocidad los fenómenos asociados al proceso de despresurización se compensarían en su efecto, a saber: la deformación mecánica del polímero, la rápida insolubilización de las cetonas, y el arrastre de las moléculas de cetona hacia afuera del polímero con la rápida desorción del CO₂.

CAPITULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS FILMS IMPREGNADOS

3.1. Introducción

En el siguiente capítulo se analizan las propiedades finales del material polimérico luego de la impregnación, para determinar si existe alguna influencia del procesamiento así como de la presencia de los compuestos cetónicos en la constitución final del polímero.

En un primer momento se aplica la espectroscopía infrarroja con el fin de confirmar la presencia de las cetonas en el film impregnado.

Luego, se utiliza calorimetría diferencia de barrido y ensayos de tracción como métodos de análisis para evaluar propiedades morfológicas y mecánicas finales.

3.1.1. Espectroscopía infrarroja

La radiación electromagnética es una forma de energía que se propaga por medio de ondas, la cuales se clasifican de acuerdo a la región de longitud de onda característica. Por otro lado, también se puede considerar a la radiación como un flujo de partículas denominadas fotones. Cada fotón contiene determinada energía, cuya magnitud es proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda.

El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda, en relación a los diferentes estados en la transición de electrones con los niveles de energía implicados en una transición cuántica. En la figura 12 se presentan las diferentes regiones del espectro electromagnético de acuerdo a la longitud de onda:

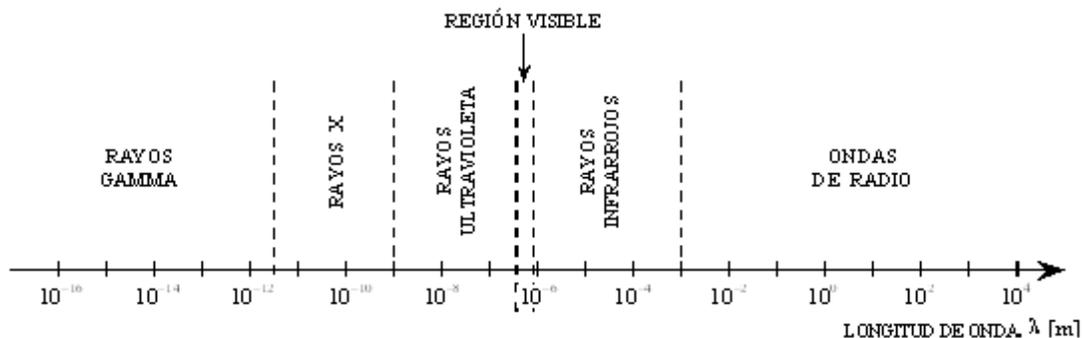


Figura 12: Regiones del espectro electromagnético.

En el caso de la radiación infrarroja, esta abarca la radiación con número de onda comprendido entre 12800 y 10 cm^{-1} con longitudes de onda comprendidas entre 0,78 y 1000 μm .

La radiación infrarroja se aplica en los casos en que en las especies moleculares existen pequeñas diferencias de energía entre los estados rotacionales y vibraciones, para absorber en el infrarrojo una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de rotación y traslación solo en este caso puede interactuar el campo electromagnético y provocar cambios en la amplitud de alguno de los movimientos.

Los resultados de la espectroscopia infrarroja se presentan en gráficas donde se representa la transmitancia o absorbancia en función de la longitud de onda, esta expresada en algunos casos en cm^{-1} (número de onda) y en otros en μm .

La técnica de espectroscopía infrarroja presenta importantes aplicaciones para el uso y determinación de estructuras moleculares y grupos funcionales de compuestos orgánicos.

3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido o DSC (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica analítica que permite medir cambios térmicos que ocurren en un material cuando se lo somete a procesos de calentamiento o enfriamiento [48]. El método consiste en someter a la muestra de estudio y a una referencia (una sustancia inerte), a un programa específico de cambios de temperatura, con la condición de que ambas muestras se encuentren siempre a la misma temperatura. Los materiales se colocan en compartimientos diferentes y se comienzan a calentar, monitoreándose la temperatura por medio de termocuplas.

En la figura 13 se observa un diagrama básico de un equipo para DSC:

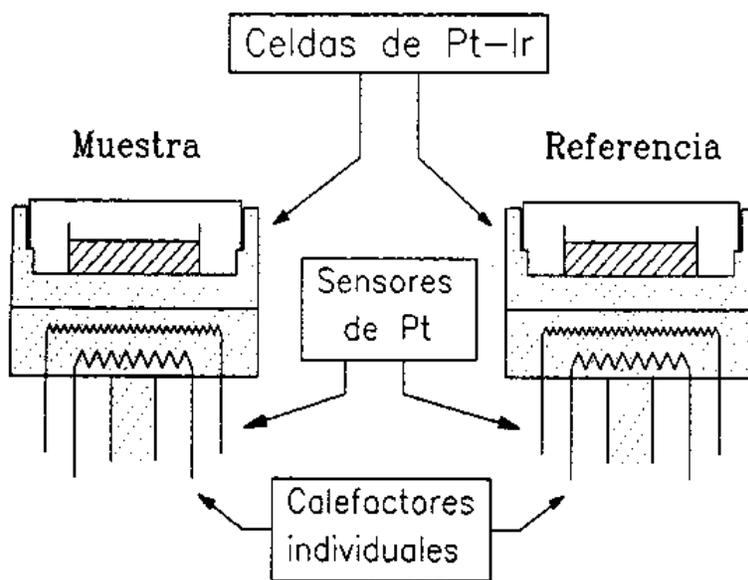


Figura 13: Esquema de funcionamiento de un equipo DSC.

Por medio de una computadora se registran los flujos de calor que ocurren en ambos compartimientos. La diferencia entre el flujo de calor de la muestra (ΔQ_m) y el de la referencia (ΔQ_r) es registrado en función de la temperatura en gráficos denominados "termogramas".

En el estudio se puede determinar distintas propiedades térmicas de un material, como su capacidad calorífica, temperatura de transición vítrea, porcentaje de cristalinidad, punto de fusión, punto de ebullición y cinética de cristalización entre otras.

La DSC tiene gran utilidad para el análisis de polímeros, ya que opera a temperaturas de hasta 600 °C, rango en donde ocurren la mayoría de los cambios térmicos de este tipo de materiales.

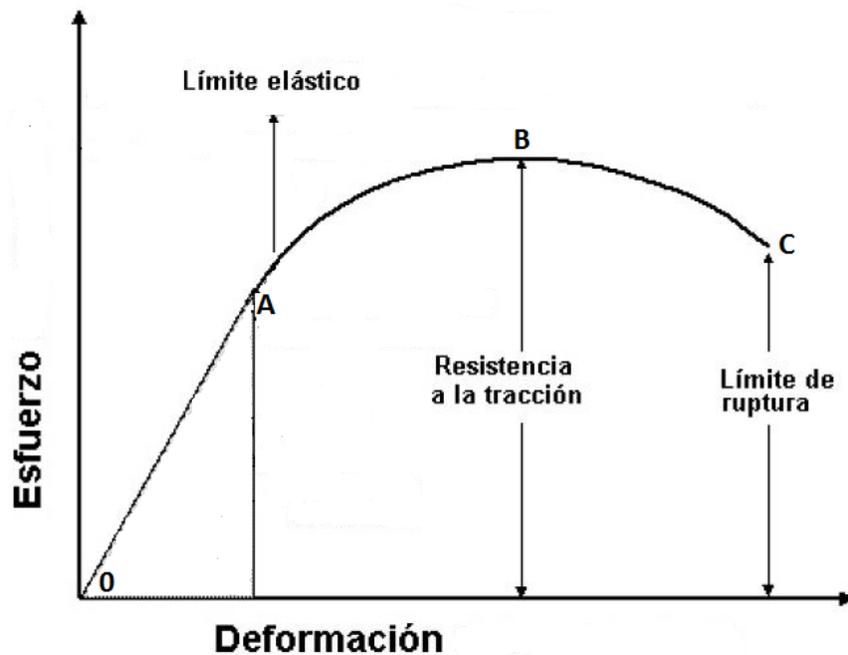
3.1.3. Ensayo de tracción

Las propiedades mecánicas están relacionadas con la capacidad que tiene un material para soportar esfuerzos o cargas, ya sea de compresión, tensión o torsión. Estas son de gran importancia, ya que determinan cómo el material va a comportarse en la práctica.

Las propiedades mecánicas son una consecuencia directa de la composición y grupos funcionales que presenta un polímero, lo que determina el ordenamiento atómico, porcentaje y tipo de cristalinidad, etc.

El ensayo de tracción es uno de los tantos análisis que informan sobre algunos rasgos mecánicos. Consiste en someter una probeta normalizada, con sección circular o rectangular, a esfuerzos de tracción axiales progresivos hasta la rotura del material. Las propiedades que se pueden determinar son: el módulo de elasticidad de Young, límite de fluencia, límite elástico, alargamiento de rotura, etc.

En la gráfica 7 se observa la forma típica de un diagrama de tracción, el cual puede variar de acuerdo al tipo de material que se esté analizando:



Gráfica 7: Diagrama de tracción característico.

En él gráfico, se representa la tensión o esfuerzo aplicado en el eje vertical. En el eje horizontal se grafica la deformación. En la tabla 10 se muestra las ecuaciones para la determinación de dichos parámetros:

Tabla 10: Parámetros ensayo de tracción.

ESFUERZO (σ)	$\sigma = \frac{F}{A}$	F = fuerza de tracción A = área transversal de la probeta
DEFORMACIÓN (ε)	$\varepsilon = \frac{l_f - l_0}{l_0}$	l_f = longitud final de la probeta. l_0 = longitud inicial de la probeta.

La región O-A del gráfico representa la porción lineal de la curva, caracterizada por existir proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación. La pendiente de la recta se denomina módulo de elasticidad o de Young. El material se comporta de forma “elástica”, ya que al quitar el esfuerzo aplicado retorna a la longitud original.

En el punto A la curva deja de ser lineal, los aumentos en la tensión ya no son proporcionales a la deformación. Existe un punto llamado “límite de elasticidad”, a partir del cual y cuando se aplican tensiones mayores a dicho punto, si cesa la aplicación de dicha tensión el material no vuelve a la posición original, es decir, ha sufrido una deformación irreversible. Se dice que el material ha entrado en la “zona plástica”. A partir de este punto el material sufre grandes deformaciones sin un aumento apreciable en la tensión aplicada.

En el punto B el material alcanza la tensión máxima, llamado resistencia a la tracción del material. En este punto el material sufre un acortamiento en la sección transversal llamado estricción.

El punto “C” determina la finalización del ensayo llegando al “límite de ruptura” donde el material cede y se quiebra, en este caso se llega a la máxima deformación.

3.2 Espectroscopia IR.

3.2.1. Materiales y métodos

Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Facultad de Ciencias Químicas (LaMaP – FCQ – UNC).

Se utilizó un equipo Nicole iN 10 Mx (Thermo Fisher Scientific, USA) de espectroscopía IR con los siguientes parámetros de procesamiento:

- Acumulación: 16 barridos.
- Resolución: 4 cm^{-1}
- Rango: 400 a 4000 nm.

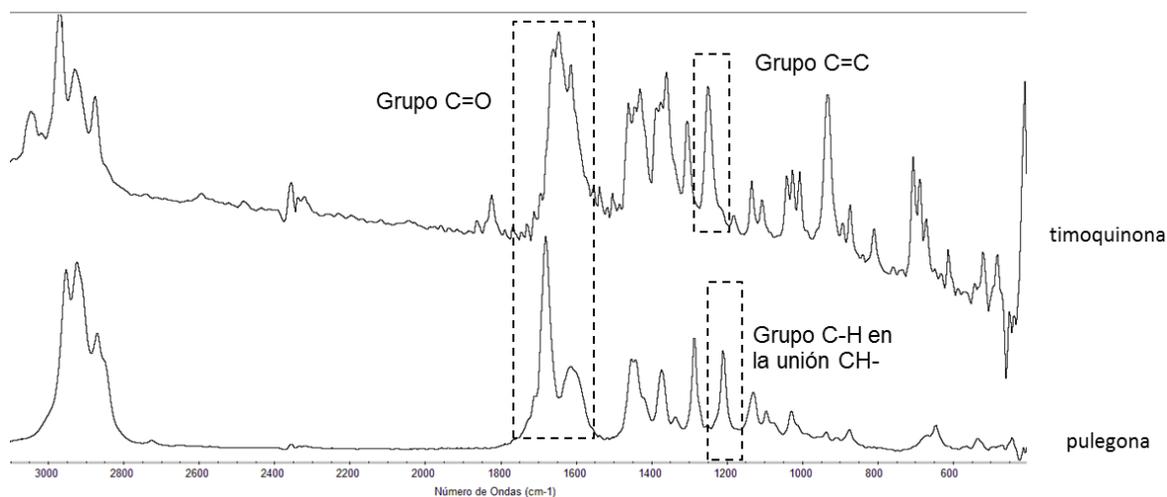
En primer lugar, se toman los espectros de las cetonas puras, así como del film de polietileno original (sin impregnar) con sepiolita al 1 y 10 %. Luego se toman los espectros para las muestras ensayadas por medio del diseño experimental.

En todos los casos se realizan las mediciones a temperatura ambiente y se utiliza como soporte una placa de KBr, transparente a la radiación infrarroja.

Para determinar la presencia de las cetonas en el material final, se identifican los picos de absorción característicos de las estructuras y grupos funcionales propios de cada molécula.

3.2.1.4. Resultados

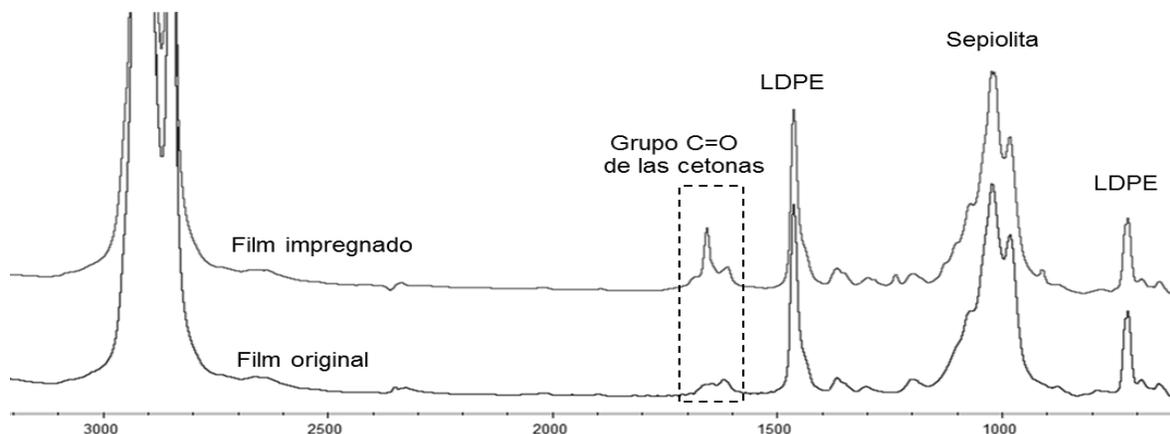
La gráfica 8 presenta el espectro de absorción en el infrarrojo para ambas cetonas puras:



Gráfica 8: Espectros de absorción de pulegona y timoquinona.

Ambas cetonas tienen un pico común entre 1600-1700 cm^{-1} característico del grupo C=O. Para poder distinguir las cetonas, se toma como referencia para la timoquinona el pico a 1238 cm^{-1} correspondiente a la unión C=C y para la pulegona el pico de absorción 1208 cm^{-1} correspondiente al enlace C-H del grupo $-\text{CH}-\text{CH}_3$.

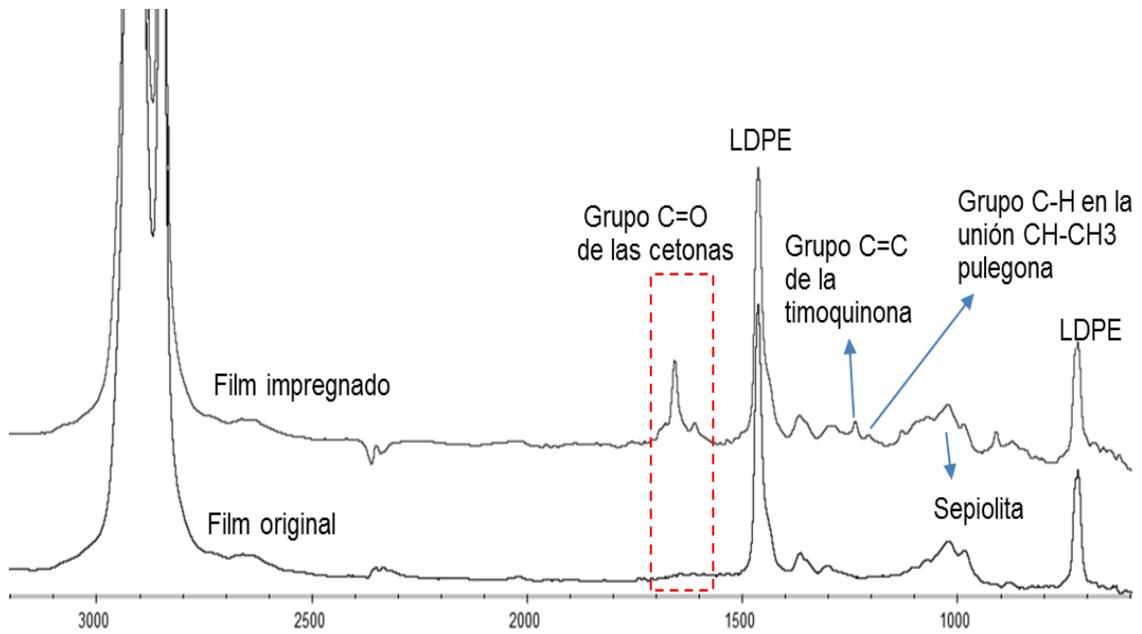
En la gráfica 9 como ejemplo se presenta el espectro de absorción para una muestra de film con 10 % de sepiolita antes y después del proceso de impregnación:



Gráfica 9: Espectros de FTIR de muestras de films de LDPE con 10 % de sepiolita, impregnado y sin impregnar.

A simple vista, se puede observar el pico característico para el polietileno a 720 cm^{-1} y para la sepiolita se observa una banda en torno a 1021 cm^{-1} propia del enlace S-O de los silicatos. Se observa que en la muestra impregnada aparece un pico entre 1600 y 1700 cm^{-1} ausente en el film original, lo que evidencia la presencia de las cetonas (en conjunto). En este caso, el porcentaje alto de sepiolita impide distinguir los picos de absorción individuales previamente fijados para ambas cetonas ya que se superponen con los picos del mineral.

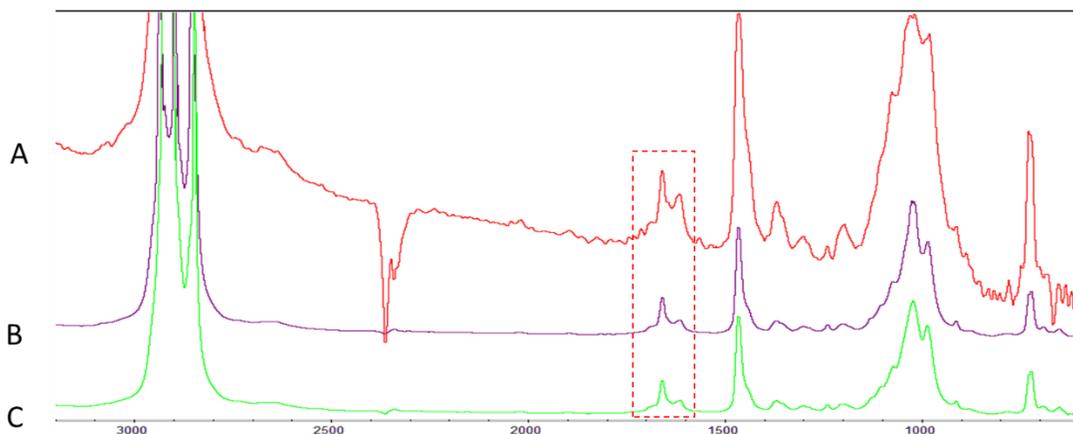
Para la muestra de 1 % se observan los espectros del film original y del film luego del proceso de impregnación en la gráfica 10:



Gráfica 10: Espectros de FTIR para muestras de films de LDPE con 1 % de sepiolita, impregnado y sin impregnar.

En este caso, en el que hay una menor cantidad del mineral es posible divisar ambos picos característicos.

Para determinar si las cetonas son impregnadas en toda la superficie del polímero, se toman medidas de los espectros en diferentes puntos del film (en el centro y los bordes). A modo de ejemplo, en la gráfica 11 se muestra los espectros para dos bordes opuestos y para el centro de un film impregnado con 10 % de sepiolita:



Gráfica 11: A: borde 1. B: centro. C: borde 2.

Como se puede apreciar, la presencia del grupo carbonilo ($1600-1700\text{ cm}^{-1}$) en las tres muestras (A, B y C) revela una buena distribución en la impregnación.

Por último, se observa que los picos de absorción típicos del polietileno se mantienen relativamente en la misma posición y altura, lo cual a priori muestra que el proceso de impregnación no provoca grandes cambios en la morfología y estructura del material ni reacciones químicas indeseadas.

3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

3.3.1. Materiales y métodos

Para evaluar la influencia del proceso de impregnación así como de la presencia de la sepiolita y las cetonas en las propiedades térmicas del material se utilizan las siguientes muestras:

MUESTRA A: polietileno de 0 % de sepiolita – impregnado.

MUESTRA B: polietileno 1 % de sepiolita – impregnado.

MUESTRA C: polietileno 10 % de sepiolita – impregnado.

MUESTRA D: polietileno 0 % de sepiolita – sin tratamiento.

MUESTRA E: polietileno 1 % de sepiolita – sin tratamiento.

MUESTRA F: polietileno 10 % de sepiolita – sin tratamiento.

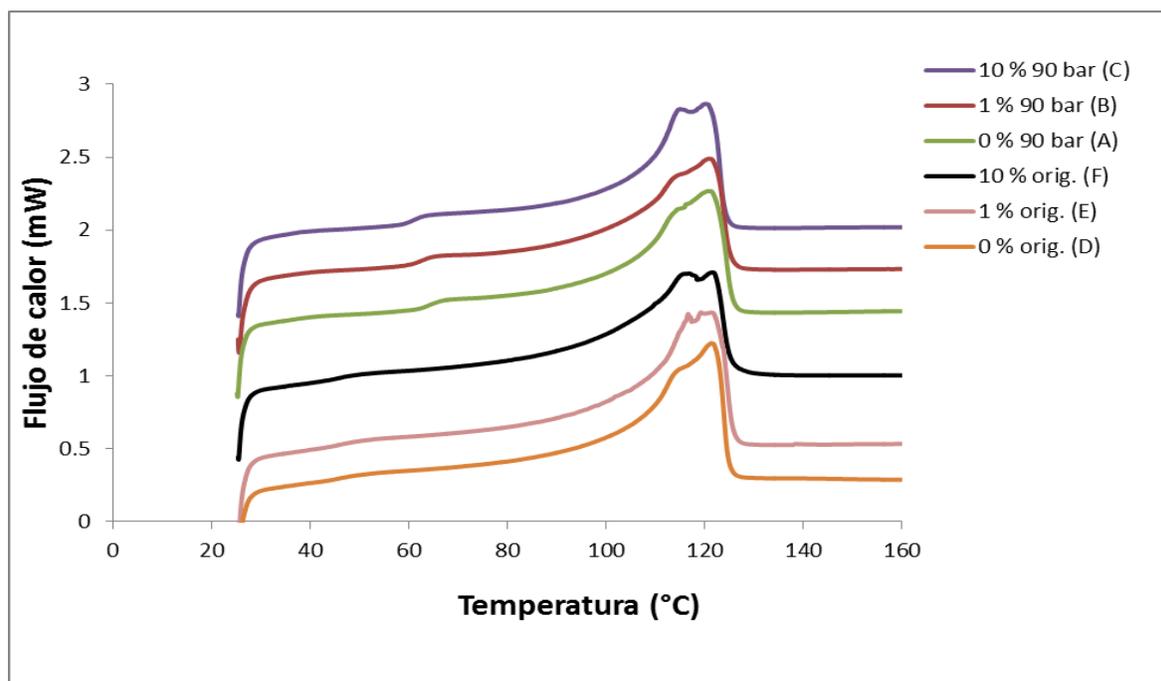
En el caso de las muestras impregnadas, se toma como condiciones de impregnación para todas la de mayor rendimiento (4 horas de contacto, fracción másica inicial de cetonas 0,009, velocidad de despresurización 5 bar/min, presión 90 bar) modificando solo el porcentaje de sepiolita.

Todas las muestras se analizan en el Laboratorio de Polímeros de PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – Bahía Blanca), utilizando un calorímetro Discovery DSC (TA Instruments, USA).

Se colocan la muestra de film y la referencia en una cápsula de aluminio para ser analizada. El programa utilizado calienta la muestra de 25°C a 180°C para luego ser enfriada hasta 25°C nuevamente, a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, presión atmosférica y bajo una atmosfera de nitrógeno para evitar reacciones de oxidación.

3.3.2. Resultados

En la gráfica 12 se presentan las curvas de flujo de calor en función de la temperatura para las diferentes muestras analizadas:



Gráfica 12: Diagrama de flujo de calor para las muestras analizadas.

En base a las curvas obtenidas para las diferentes muestras, se puede observar en todos los casos un pico de absorción de calor hacia los 121 °C que representa la temperatura de fusión de los cristales de polietileno. Como se puede observar, no presenta grandes variaciones entre las diferentes muestras analizadas.

Por otro lado, se observa un pico igual o menor que se encuentra alrededor de los 115 °C. En este caso se puede apreciar que dicho pico se va incrementando a medida que aumenta la cantidad de sepiolita en el film, independientemente de si la muestra estuvo o no sometida al proceso de impregnación. Esto se puede deber a que la sepiolita actúa como centro de nucleación, lo que promueve el desarrollo y crecimiento de nuevos cristales de menor punto de fusión con mayores imperfecciones y por lo tanto más desordenados.

Por último, para las muestras que han sido impregnadas (A, B, C) aparece un pico entre los 60 – 70 °C. Esto posiblemente se genera por una recristalización debida a los cambios

generados en el material con la presión de trabajo, lo que puede llegar a reacomodar las cadenas de polietileno. Los cristales en este caso son de menor punto de fusión y más imperfectos.

Para poder obtener el porcentaje de cristalinidad del polímero es necesario conocer el calor latente de fusión, que corresponde al área bajo la curva, la cual se compara con el polietileno totalmente cristalino. En primer lugar, se normaliza la curva para obtener el flujo de calor por unidad de masa de muestra que se utiliza. Se delimita el área del gráfico a través del trazado de una línea base desde el punto de inicio hasta el final de la región de fusión. A partir de allí se calculan todos los diferenciales de calor entre dos puntos contiguos de la curva por medio de la ecuación 2:

$$\Delta Q = \frac{T_2 - T_1}{VC} \times (Q_f - Q_{LB}) \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

ΔQ = diferencial de flujo de calor entre dos puntos de la curva

T_2 = temperatura en el tiempo 2

T_1 = temperatura en el tiempo 1

Q_f = flujo de calor de la curva

Q_{LB} = flujo de calor en la línea base

VC = velocidad de calentamiento (0,16 °C/s)

Para obtener el calor latente de fusión, se procede a realizar la sumatoria de todas las áreas diferenciales calculadas.

Por último, para obtener el porcentaje de cristalinidad se compara dicho calor latente con respecto al del polietileno totalmente cristalino por medio de la ecuación 3:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\Delta H_M}{\Delta H_{PE,crist}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

ΔH_M = calor latente de fusión de la muestra

$\Delta H_{PE,crist}$ = calor latente de fusión del polietileno totalmente cristalino (288,88 J/g).

Una vez obtenida la cristalinidad del material se procede a la corrección debido a la cantidad de sepiolita presente en el film y al porcentaje de cetona impregnado (ya que el calor latente calculado corresponde sólo al polietileno).

En la tabla 11 se observa la temperatura Tf (temperatura de fusión) y el porcentaje de cristalinidad para las diferentes muestras:

Tabla 11: Temperatura de fusión y cristalinidad de muestras.

Condición	Muestra	% de sepiolita	Rendimiento de Impregnación (%)	Tf1 (°C)	Tf2 (°C)	Tf3 (°C)	Calor específico de fusión (J/g)	Cristalinidad (%)	Cristalinidad corregida (%)
Impregnado	A	0	5,18	66,30	114,17	121,11	136,72	47,33	49,91
	B	1	8,54	65,26	114,02	120,89	130,40	45,14	49,85
	C	10	9,73	62,92	115,27	120,18	135,44	46,88	57,13
Sin tratamiento	D	0	-	-	114,03	121,53	141,25	48,90	48,90
	E	1	-	-	116,82	119,25	149,09	51,61	52,13
	F	10	-	-	116,04	121,79	134,05	46,40	51,04

A simple vista los valores de cristalinidad no difieren entre las distintas muestras, solo la muestra C (10 % de sepiolita, con tratamiento) tiene un valor marcadamente mayor al resto. Según Martini y col. [42] el efecto nucleante de la sepiolita parece saturarse hacia el 1 %; esto puede ser debido a que una mayor cantidad del mineral genera impedimento estérico para el desarrollo y crecimiento de nuevos cristales. Esto indicaría a priori que la muestra con 10 % de sepiolita no debería tener mayor cristalinidad, pero en este caso el proceso de impregnación a alta presión de trabajo podría generar una reorganización que limita el efecto mencionada lo que ayuda a reacomodar las moléculas y generando nuevos cristales.

3.4 Ensayo de tracción

3.4.1 Materiales y métodos

Los ensayos se realizaron sobre muestras de film con el mayor rendimiento de impregnación (90 bar de presión – 5 bar/min de despresurización – 4 horas de ensayo).

Para determinar la influencia sobre las propiedades mecánicas tanto de las condiciones supercríticas como de las sustancias cetónicas, se ensayan tres muestras diferentes: film sin tratamiento, film sólo presurizado (sometido a un ciclo similar de impregnación, pero sin cetonas) y film impregnado con cetonas.

Se utilizan probetas normalizadas de 10 mm de ancho y de 60 mm de longitud, medidas que fueron tomadas en base a estudios previos realizados con materiales estructuralmente similares [49].

Los ensayos se realizaron en las instalaciones del Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA-UNC) por gentileza del Dr. Pablo Ribotta, utilizando un texturómetro universal (Instron, USA).

La película polimérica se coloca entre las mordazas del equipo, quedando con una longitud efectiva de 30 mm de largo. Una vez situada, se comienza a traccionar la probeta a una velocidad de deformación constante de 100 mm/min (parámetro también tomado en base a experiencias previas) hasta provocar la rotura.

En la figura 14 se observa una probeta siendo ensayada hasta el momento de la rotura. A partir de los resultados se calculan las propiedades mecánicas (módulo de Young, límite de proporcionalidad, límite de fluencia, resistencia a la tracción, resistencia a la rotura y alargamiento de rotura. Se realizaron 6 réplicas de cada muestra.

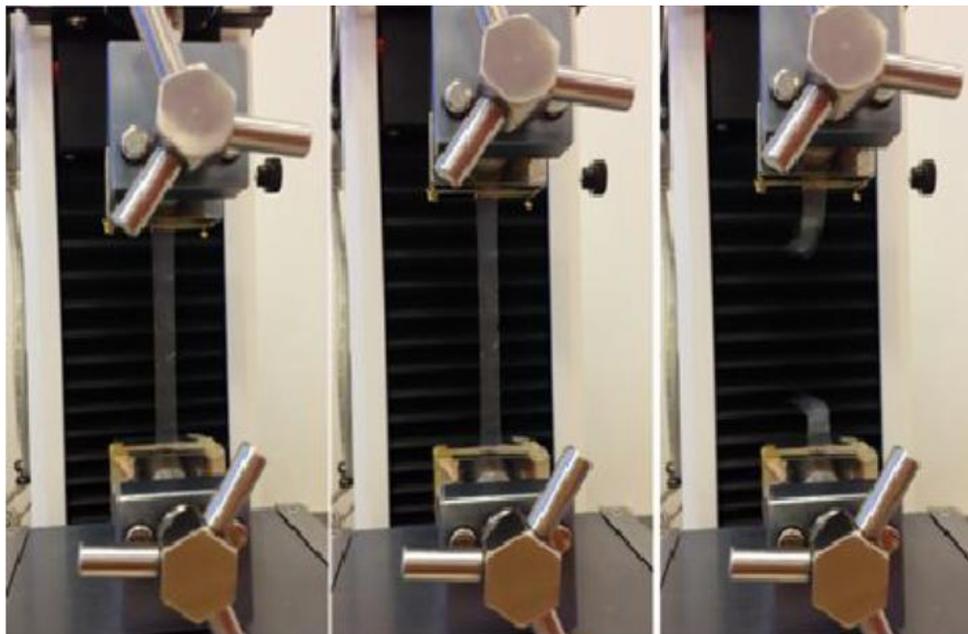


Figura 14: film de polietileno/sepiolita siendo sometido a ensayos de tracción.

3.4.2. Resultados

En la tabla 12 se observa las principales propiedades obtenidas en muestras de film sin tratamiento:

Tabla 12: Propiedades mecánicas - muestras de film sin tratamiento.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Límite de proporcionalidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
A	93,61	5,7197	31,011	354,54
B	113,81	5,7139	28,72	357,42
C	94,63	4,773	30,5084	293,92

Luego se realizan los ensayos de tracción sobre probetas de polietileno presurizado, presentándose en la tabla 13 los resultados:

Tabla 13: Propiedades mecánicas - muestras de film presurizado.

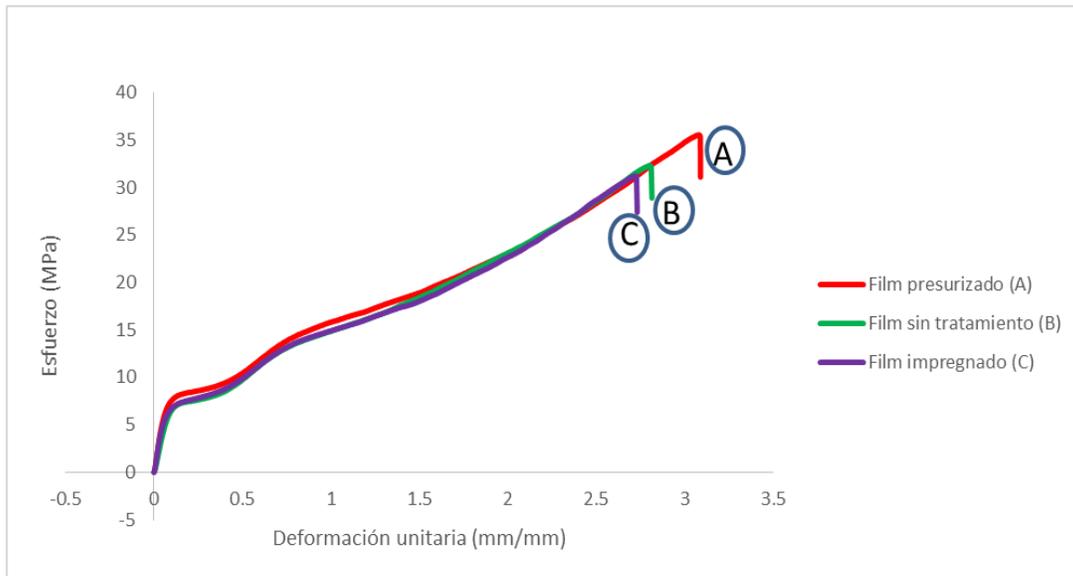
Muestra	Módulo de Young (MPa)	Límite de proporcionalidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
A	124,09	6,9204	25,8393	343,32
B	132,41	6,7054	27,5957	344,44
C	112,54	5,6496	22,6094	281,11

Por último, se realiza el mismo proceso en probetas de polietileno presurizadas en presencia de las cetonas. Los resultados se observan en la tabla 14:

Tabla 14: Propiedades mecánicas - muestras de film impregnado.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Límite de proporcionalidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
A	127,12	5,7996	28,2668	370,93
B	100,77	5,5653	31,2148	273,22
C	127,17	5,7752	32,2381	390,1

Para visualizar lo que ocurre entre las diferentes condiciones en las que fue tratado el material, en la gráfica 13 se comparan curvas típicas de los tres tipos de muestras.



Gráfica 13: Diagrama de tracción - diferentes condiciones del material.

A simple vista, las tres muestras analizadas presentan un comportamiento similar, con todos sus puntos relativamente semejantes. La curva es característica de los materiales plásticos, presentando una zona elástica en la primera porción de la gráfica, para luego a partir de la fluencia entrar en la zona plástica de grandes alargamientos. Se puede apreciar que en este caso la resistencia a la tracción y la rotura son idénticos presentando un punto máximo de esfuerzo luego del cual el material cede y se fractura.

En la tabla 15, se observan los valores promedio de cada propiedad y tipo de muestra con sus correspondientes desviaciones estándar:

Tabla 15: Comparación de las propiedades mecánicas promedio para las tres condiciones.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Límite de proporcionalidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
LDPE virgen	100,68 ± 11,38	5,40 ± 0,54	30,08 ± 1,20	335,29 ± 35,86
LDPE presurizado	123,01 ± 9,98	6,43 ± 0,68	25,35 ± 2,53	322,96 ± 36,24
LDPE impregnado	118,35 ± 15,22	5,71 ± 0,13	30,57 ± 2,06	344,75 ± 62,68

Como se puede observar, los diferentes parámetros obtenidos no presentan variaciones apreciables entre las diferentes condiciones de operación, lo cual confirma que tanto la presión y temperatura de trabajo, así como las cetonas no generan cambios en las propiedades mecánicas.

Respecto de la variabilidad que se puede observar en las medidas estas se pueden deber a diferentes variables propias del ensayo de tracción. Por un lado el material polimérico no es uniforme en toda su longitud, pudiendo presentar zonas con mayor o menor densidad o espesor, así como imperfecciones que pueden generar cambios locales en las propiedades mecánicas. También, las probetas del ensayo al ser cortadas de forma manual pueden presentar pequeñas irregularidades en los bordes. Esto se podría corregir aumentando la cantidad de probetas a ensayar.

3.5. Conclusiones

La espectroscopía infrarroja permite determinar la presencia de las cetonas en todas las muestras analizadas, lo cual a su vez confirma que la diferencia de peso para medir el rendimiento de impregnación utilizado en el capítulo 2 corresponde efectivamente a las cetonas. Por otro parte, al tomar medidas en diferentes puntos de las muestras se verifica que el film se impregna en toda su superficie.

Respecto de la DSC, los resultados obtenidos para las curvas de calentamiento en diferentes muestras analizadas, hacen suponer que los films no sufren grandes cambios en sus propiedades térmicas luego del proceso de impregnación. Se observa un cierto grado de recristalización inducida por el tratamiento con CO₂ alta presión en la muestra con 10% de sepiolita.

Por último, las propiedades mecánicas no parecen tener grandes alteraciones debidas tanto a la presurización como a las cetonas impregnadas, hecho ventajoso ya que se mantiene la calidad del material.

CAPITULO 4: ACTIVIDAD INSECTICIDA

4.1. Introducción

Para evaluar la efectividad del material impregnado y su acción como matriz de liberación de los bioinsecticidas, se realiza un ensayo de toxicidad frente al gorgojo del maíz. Esto permite evaluar la efectividad del material en condiciones controladas de laboratorio y tener una noción del tiempo que puede llegar a ser efectivo en su función. Los ensayos se realizan en las instalaciones del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos (ICTA-FCEfN-UNC), con la ayuda de la Dra. Jimena M. Herrera.

Se utilizan muestras de film con las mejores condiciones obtenidas a partir del diseño experimental, esto debido a que a priori una mayor cantidad de cetona inicial mantendrá una mayor actividad insecticida de los films en el tiempo.

4.1.2. Materiales y métodos

4.1.2.1. Films de polietileno

Se utilizan muestras de film de polietileno impregnadas en las condiciones de mayor rendimiento (presión de 90 bar, 4 hs de ensayo, velocidad de despresurización 5 bar/min, fracción másica inicial de cetona de 0,009 y porcentaje de sepiolita de 10 %). Por otro lado, se ensayan muestras impregnadas en las mismas condiciones pero con 1 % de sepiolita, para poder determinar si la cantidad de sepiolita puede tener un efecto de la velocidad de liberación de las cetonas.

4.1.2.2. Insectos

Se utilizan adultos de *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleóptera: Curculionidae) provenientes de diferentes regiones de Argentina, proporcionados por la Dra. Herrera. Estos fueron criados en el laboratorio por el lapso de un año sin exposición a insecticidas, alimentados a base de granos de maíz libres de insecticida, bajo un régimen de ciclos de luz/oscuridad de 12:12 h, a 28 °C y 60-70% de humedad relativa (FAO) [50].

4.1.2.3. Ensayo de toxicidad fumigante

Para evaluar la toxicidad, se aplica un método de toxicidad fumigante reportado por Herrera y col. con algunas modificaciones [51].

Se utilizan viales de vidrio color caramelo de 30 ml como cámara de fumigación, colocando el material polimérico impregnado en su interior. Luego se colocan en el interior del vial 10 insectos, una cierta cantidad de granos de maíz, y se cierra la tapa. Cada 24 h se extraen los insectos y se colocan en una cápsula de Petri limpia y allí se cuentan los individuos muertos. El film se extrae y se coloca en otro vial con nuevos insectos y granos de maíz, proceso que se repite durante 8 días, o hasta observar mortalidad nula. De esta manera se realiza el seguimiento de la actividad de un mismo film a lo largo del tiempo, en condiciones de renovación de atmósfera. En la Figura 15 puede observarse la disposición del film dentro del vial y el recuento de insectos en placa de Petri. Los experimentos se llevan a cabo en completa oscuridad, a 28 °C y 60-70 % HR.

Los ensayos se realizan por triplicado para cada condición y también se analizan muestras de control (viales con insectos, granos de maíz y film sin impregnar).



Figura 15: Izquierda: frasco de ensayo fumigante con film impregnado en su interior. Derecha: recuento de gorgojos.

4.1.3. Resultados y conclusiones

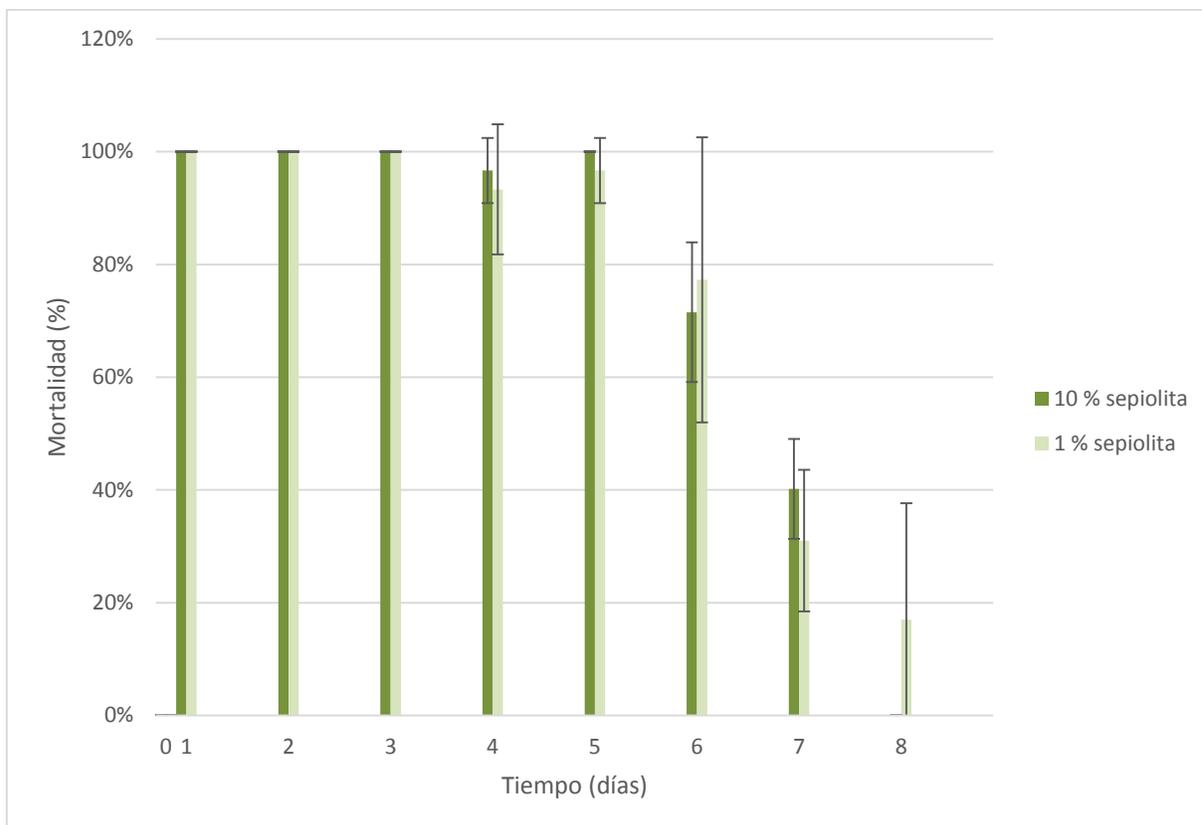
En la tabla 16 se muestra el porcentaje de mortalidad para ambos films (1 y 10 %):

Tabla 16: Resultados porcentaje de mortalidad por día – sepiolita 10 y 1 %.

SEPIOLITA 10 %			SEPIOLITA 1 %		
Tiempo (días)	Muestra	Porcentaje de mortalidad	Tiempo (días)	Muestra	Porcentaje de mortalidad
1	Ensayada	100%	1	Ensayada	100%
	Control	0%		Control	0%
2	Ensayada	100%	2	Ensayada	100%
	Control	0%		Control	0%
3	Ensayada	100%	3	Ensayada	100%
	Control	0%		Control	4,55%
4	Ensayada	96,67%	4	Ensayada	93,33%
	Control	0%		Control	5%
5	Ensayada	100%	5	Ensayada	96,67%
	Control	0%		Control	4,17%
6	Ensayada	71,54%	6	Ensayada	77,27%
	Control	0%		Control	0%
7	Ensayada	40,20%	7	Ensayada	31%
	Control	0%		Control	0%
8	Ensayada	0%	8	Ensayada	17%
	Control	5,56%		Control	5%

Como se puede observar, hay una disminución del porcentaje de mortalidad a lo largo del tiempo para ambas muestras impregnadas, no así para las muestras controles, donde la mortalidad es nula o prácticamente nula. Esto indica que la mortalidad es efectivamente debida a la presencia de compuestos cetónicos.

Para visualizar con más claridad lo que ocurre a lo largo del estudio, en la gráfica 14 se representa el porcentaje de mortalidad en función del tiempo, este expresado en días:



Gráfica 14: Toxicidad de films con diferente contenido de sepiolita (1 y 10 %), impregnados en las mejores condiciones, frente al gorgojo de maíz.

En las primeras 24 horas ambos films presentan un 100% de mortalidad, manteniéndose dicha tendencia hasta el quinto día. En el día 6, comienza a disminuir la efectividad en ambas muestras, debido a la pérdida gradual de los compuestos cetónicos por volatilización. Hacia el final del ensayo (día 8) los films pierden la toxicidad casi en su totalidad. Esto sugiere que la cantidad de sepiolita presente no influye en los perfiles de liberación.

La retención/liberación de las cetonas está relacionado con la mayor o menor capacidad que tienen los compuestos de difundir a través del material polimérico hacia la superficie. En este sentido, la muestra de film con 1% de sepiolita al poseer menor cantidad de partículas, las que podrían generar impedimento estérico, puede penetrar en mayor profundidad a través de la matriz, por lo tanto en su camino hacia la superficie tiene que recorrer mayor distancia, lo que llevaría a un mayor tiempo; por otro lado la muestra con 10% de sepiolita al tener una mayor agregación de partículas del mineral estas impedirían que las cetonas difundan más profundamente durante la impregnación, lo que a priori

generaría una liberación más rápida hacia la superficie por encontrarse a menor distancia, pero la mayor agregación de sepiolita dificulta también el camino hacia la superficie, lo que aumenta los tiempos de difusión.

Siendo los tiempos similares, se puede inferir que ambos efectos analizados se compensarían, lo que genera una velocidad de liberación similar en ambos films.

CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1. Conclusiones generales

- ✓ Durante el desarrollo de este Proyecto, ha sido posible llevar a cabo las experiencias prácticas programadas inicialmente, utilizando las técnicas, equipos y métodos propuestos, pudiendo obtenerse resultados valiosos desde el punto de vista experimental.
- ✓ La impregnación utilizando CO₂ supercrítico, resultó ser un método efectivo para incorporar las cetonas en la matriz del material de partida. Se pudo observar un efecto mejorador en el rendimiento de impregnación en el caso del material nanocompuesto LDPE/sepiolita en comparación con el LDPE puro.
- ✓ A través del diseño experimental utilizado, se determinó que las variables con mayor influencia en el rendimiento de impregnación son la presión de trabajo, el tiempo de contacto y la concentración másica inicial de cetona.
- ✓ Por otro lado, por medio de la calorimetría diferencial de barrido y ensayos de tracción se logró determinar que tanto el proceso de impregnación a alta presión como la presencia de las cetonas en la constitución final de la película, no alteran significativamente la estructura y propiedades mecánicas del material, lo cual permite mantener la calidad original del polímero.
- ✓ Por medio del ensayo de toxicidad, se comprobó que el material es efectivo contra el gorgojo del maíz, presentando un perfil de liberación gradual de los componentes activos.

5.3. Perspectivas futuras

A partir de la experiencia llevada a cabo, se pueden desprender algunos interrogantes y e ideas para desarrollar en posteriores investigaciones. Dentro de las posibles líneas de acción se puede mencionar:

- Experimentar con otros materiales como posibles matrices para la impregnación. En este caso, se puede evaluar la utilización de materiales que presenten características más favorables que el polietileno en cuanto a la biodegradabilidad, con el objetivo de ahondar aún más en tecnologías medioambientalmente amigables.
- Teniendo en cuenta los tiempos obtenidos en la liberación, es importante estudiar los mecanismos propios de la cinética para poder obtener una mejora y de este modo favorecer la viabilidad de su aplicación práctica en situaciones en las que se requiere mayores tiempos de actividad. En particular, sería de interés determinar la cinética de liberación del material impregnado en distintas condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa), incluso simulando condiciones atmosféricas cercanas a la aplicación real (exposición solar, ciclos de temperatura, viento, etc.).
- En trabajos futuros se puede evaluar el ensamble al proceso de una etapa en la que sea posible recuperar el CO₂ de la corriente de salida del equipo y recomprimirlo para su posterior reutilización, así como también la separación y recuperación de los compuestos que quedan disueltos en el solvente.
- Investigar más a fondo el efecto de las variables operativas identificadas como significativas. Ensayar otros niveles en el diseño experimental con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación, ampliando los rangos investigados. Por ejemplo, se ha visto que el tiempo de proceso utilizado (2 y 4 hs) no permite corroborar si se ha llegado o no al equilibrio de partición de las cetonas, que puede llegar a ser mayor o menor a 4 hs.
- Por último, hay ciertas propiedades no evaluadas en este trabajo que deberían ser consideradas, como ser la influencia del tratamiento de impregnación en la capacidad

de termosellado del material, punto importante al momento de generar envases alimentarios.

5.3. Publicación de resultados

EL proyecto aquí expuesto se presentó en formato poster en el marco del XII Simposio Argentino de Polímeros, llevado a cabo en la ciudad de Los Cocos, Córdoba, Argentina, los días 18 al 20 de octubre del 2017.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Red de Médicos de Pueblos Fumigados, “Análisis de los datos del mercado de pesticidas en Argentina”, 2013. [Online]. Available: <http://reduas.com.ar/el-consumo-de-agrotoxicos-en-argentina-aumenta-continuamente/>. [Accessed: 29-May-2017].
- [2] Banco Mundial, “Agricultura, valor agregado (% del PIB)”, 2015. [Online]. Available: http://datos.bancomundial.org/indicador/NV.AGR.TOTL.ZS?end=2015&locations=AR&start=1965&view=chart&year_high_desc=true. [Accessed: 12-Apr-2017].
- [3] Bolsa de Cereales, “Informe de Pre – Campaña N° 21: Maíz 2017/2018”, 2017. [Online]. Available: <file:///C:/Users/Lau/Downloads/informedepre-campaniamaiz2017-18.pdf>. [Accessed: 12-Apr-2017].
- [4] Intagro, “Mapa Áreas de Cultivo - Argentina Maíz.” [Online]. Available: http://www.intagro.com/mapas/arg_maiz.asp. [Accessed: 12-Apr-2017].
- [5] C. Casini, R. Bartosik, J. Rodriguez, Almacenamiento de granos en bolsas plásticas. Manfredi: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria - INTA EEA., 2011.
- [6] R. Bartosik, L. Cardoso, D. de la Torre, B. Abadía, “Almacenamiento en Silo Bolsa y Calidad del Grano,” Memorias del Prim. Congr. Int. Almac. Granos en Silo Bols. (ISBN 978-987-3662-06-5), no. 7620, pp. 1–14, 2014.
- [7] FAO, “Glosario de términos fitosanitarios,” Roma, 1997. [Online]. Available: <http://www.fao.org/docrep/W3587E/w3587e03.htm>. [Accessed: 12-Apr-2017].
- [8] S. Huerga, M. San Juan, “El control de las plagas en la agricultura argentina,” Estud. Sect. Agrícola Rural, Buenos Aires, pp. 1–121, 2005.
- [9] S. Garci-Lara, C. Espinosa Carrillo, D. J. Bergvinson, “Manual de plagas en granos almacenados y tecnologías alternas para su manejo y control”, 2007.
- [10] F.H. Cisneros, “Control biológico de plagas agrícolas,” p. 217, 1995.
- [11] FAO, “Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas,” p. 35, 2002.
- [12] Organización Mundial de la Salud, “Anexo B: Clasificación Toxicológica de los Plaguicidas,” pp. 245–247, 2010.
- [13] J.E. Casida y G.B. Quistad, “Golden age of insecticide research: past, present, or future?,” Annu. Rev. Entomol., vol. 43, pp. 1–16, 1998.
- [14] I. Carrasco, “Antecedentes Plaguicidas,” pp. 3–52, 2004.

- [15] R.B. Venturini y A. Ugón, "Agricultura agroecológica-orgánica en el Uruguay: princip"ales conceptos, situación actual y desafíos", 2007.
- [16] FAO, "Capítulo: Los plaguicidas, en cuanto a contaminantes del agua", en E.D. Ongley (Ed.): Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. (Estudio FAO Riego y Drenaje - 55), 1997. [Online]. Available: <http://www.fao.org/docrep/w2598s/w2598s06.htm#capítulo4losplaguicidas,encuantocontaminantesdelagua>. [Accessed: 24-Apr-2017].
- [17] D. Asela, M. Del Puerto Rodríguez, D. Susana, S. Tamayo, L. Daniel, E. Palacio Estrada, "Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud," Rev. Cubana Hig. Epidemiol., vol. 52, no. 3, pp. 372–387, 2014.
- [18] IRAC, "Clasificación del Modo de Acción de Insecticidas y Acaricidas IRAC," pp. 1–18, 2011.
- [19] Asamblea General Naciones Unidas, "Informe de la Relatora Especial sobre el derecho a la alimentación," vol. 1059, p. 5, 2017.
- [20] F. Bakkali, S. Averbeck, D. Averbeck, M. Idaomar, "Biological effects of essential oils - A review," Food Chem. Toxicol., vol. 46, no. 2, pp. 446–475, 2008.
- [21] J.M. Herrera y col., "Terpene ketones as natural insecticides against Sitophilus zeamais", Ind. Crops Prod. Vol. 70, pp. 435-442, 2015.
- [22] J.M. Herrera, J.A. Zygadlo, "Compuestos volátiles como agentes de protección contra la acción de insectos granívoros: Sitophilus zeamais Motschulsky", AUGM, 2014.
- [23] F. Farley, "Pulegone 1", 2012.
- [24] Sigma-Aldrich, "Pulegona".
- [25] European Medicines Agency (EMA), "Public statement on the use of herbal medicinal products containing pulegone and mentophurane", vol. 44, pp. 1–24, 2016.
- [26] HMDB, "Showing metabocard for Thymoquinone".
- [27] Sigma-Aldrich, "Thymoquinone".
- [28] R. Khalife, M. H. Hodroj, R. Fakhoury, S. Rizk, "Thymoquinone from Nigella sativa Seeds Promotes the Antitumor Activity of Noncytotoxic Doses of Topotecan in Human Colorectal Cancer Cells in Vitro," Planta Med., vol. 82, no. 4, pp. 312–321, 2016.
- [29] Código Alimentario Argentino, "Capítulo IV- Utensillos, recipientes, envases, envolturas, aparatos y accesorios".
- [30] P.L. Barbosa, "Desarrollo y Evaluacion de Nuevos Sistemas de Envases Activos de Uso Alimentario", p. 341, 2013.

- [31] K.L. Yam, P.T. Takhistov, J. Miltz, "Intelligent packaging: Concepts and applications", J. Food Sci., vol. 70, no. 1, pp. 37–43, 2005.
- [32] L. Vermeiren, F. Devlieghere, M. Van Beest, N. De Kruijf, J. Debevere, "Developments in the active packaging of foods", Trends Food Sci. Technol., vol. 10, no. 3, pp. 77–86, 1999.
- [33] Kay and Cooksey, "Antimicrobial Food Packaging," Food Technol., vol. 54, no. 3, pp. 56–65, 2000.
- [34] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, "Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química", 2005.
- [35] M.J.T. Serrano, "Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal- soporte en CO₂ supercrítico", 2013.
- [36] J.L. Sotelo, G. Ovejero, "Procesos con Fluidos Supercríticos," An. la Real Soc. Española Química, pp. 15–23, 2008.
- [37] I. Kikic, F. Vecchione, P. Alessi, A. Cortesi, F. Eva, and N. Elvassore, "Polymer Plasticization Using Supercritical Carbon Dioxide: Experiment and Modeling", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 42, no. 13, pp. 3022–3029, 2003.
- [38] D.L.A. Mendoza, "Envasado en la industria de alimentos y sus nuevas tendencias", 2009.
- [39] D.E. Rodríguez-Félix, "Preparación y caracterización de materiales compuestos degradables", vol. 28, no. 1. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 2015.
- [40] V.H. Guerrero y col, "Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales E Industriales", 1ª Edición, EPN, 2011.
- [41] C. Folland, "chapter 2," 2010.
- [42] R.E. Martini, S. La Tegola, A. Terenzi, J.M. Kenny, S.E. Barbosa, "Polyethylene-based nanocomposite films: Structure/properties relationship", Polym. Eng. Sci., vol. 54, no. 8, pp. 1931–1940, 2014.
- [43] M.C. Wythers, Ed., Advances in Materials Science Research. Volume 22. New York: Nova Publishers, Inc., 2016.
- [44] M.J. Anderson and P.J. Whitcomb, DOE Simplified. Boca Raton, USA: CRC Press, 2007.
- [45] M.L. Goñi, N.A. Gañán, J.M. Herrera, M.C. Strumia, A.E. Andreatta, and R.E. Martini, "Supercritical CO₂ iof LDPE films with terpene ketones as biopesticides against corn weevil (*Sitophilus zeamais*)," J. Supercrit. Fluids, vol. 122, pp. 18–26, 2017.

- [46] NIST, "Bienvenido al Libro del Web de Química del NIST." .
- [47] H. Mazzei, L. Ortega, "Puesta a punto de un método experimental para la determinación de solubilidades en CO₂ supercrítico y aplicación a compuestos de origen natural con actividad insecticida", Proyecto Integrador (FCEFYN-UNC), 2017.
- [48] A.V. Lázaro, "Caracterización de las propiedades térmicas y mecánicas de polipropilenos para aplicaciones en electrodomésticos de aluminio", 2014.
- [49] A.I. Quiroga, N.G. Vicente, "Impregnación supercrítica de películas poliméricas con sustancias bioactivas naturales", Proyecto Integrador (FCEFYN-UNC), 2015.
- [50] "FAO," 1974.
- [51] J.M. Herrera, M.L. Goñi, N.A. Gañan, J.A. Zygodlo, "An insecticide formulation of terpene ketones against *Sitophilus zeamais* and its incorporation into low density polyethylene films", Crop Protection, vol. 98, pp. 33–39, 2017.

ANEXOS

A.1. Especificaciones técnicas – Pulegona

SIGMA-ALDRICH[®]

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

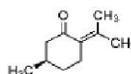
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
(R)-(+)-Pulegone - 97%

Product Number: 376388
CAS Number: 89-82-7
MDL: MFCD00063000
Formula: C₁₀H₁₆O
Formula Weight: 152.23 g/mol



TEST

Specification

Appearance (Color)	Colorless to Yellow
Appearance (Form)	Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Optical Rotation C = Neat	21.5 - 25.5 deg
Purity (GC)	≥ 96.5 %

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

A.2. Especificaciones técnicas – Timoquinona

SIGMA-ALDRICH[®]

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

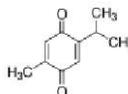
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Thymoquinone - ≥98%

Product Number: 274666
CAS Number: 490-91-5
MDL: MFCD00001602
Formula: C₁₀H₁₂O₂
Formula Weight: 164.20 g/mol



TEST

Specification

Appearance (Color)

White to Dark Yellow and Faint Orange to Orange and Faint Brown to Brown and Orange-Brown and Brown-Orange

Appearance (Form)

Powder, Crystals or Crystalline Powder and/or Chunks

Conforms to Requirements

Infrared spectrum

Conforms to Structure

Purity (GC)

≥ 98.0 %

Specification: PRD.1.ZQ5.10000049072

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

A.3. Especificaciones técnicas – Texturómetro INSTRON



The difference is measurable®

5940 Series | Single Column Tabletop

5940 Single Column Tabletop Model testing systems can be used over a range of force applications up to 2 kN (450 lb, 200 kg). A variety of load cells are available to provide accurate measurements for applications ranging from micron-size fibers to those utilizing the full capacity of the load frame. Additionally, a full range of grips, fixtures, and strain measurement devices are also available. In combination with Instron® Bluehill® Software, these testing systems provide high performance, flexibility, accuracy, and usability in a compact workspace. Applications solutions include medical devices, biomaterials, textiles, elastomers, food, small components, wire, paper, plastic, film, and many more.

Features

- Control Panel with Live Display, Soft keys and Specimen Protect for enhanced usability and productivity
- High-stiffness and precision alignment from a linear bearing and integrated column design for more accurate results
- Industry standard Ethernet interface to the computer for fast, reliable communication with laptop or desktop PC
- All digital electronics for reliability, durability, and measurement accuracy
- Meets or exceeds requirements of all national and international standards for materials testing systems
- Small footprint packs a powerful testing system into less lab space

What's New

- Improved load accuracy range
- Increased data rate
- Improved speed accuracy
- Wider speed range
- Faster return speed for greater productivity
- Increased frame stiffness
- Improved alignment
- Integrated Ethernet interface
- Up to four transducer control channels can be integrated into the base electronics

Accessories

- Grip Control for increased productivity with pneumatic grips
- Test Cam for video recording
- T-slot Table for mounting components
- Test Area lighting for working with small specimens
- Range of load cells for all applications
- Grips and test fixtures to meet testing standards
- Software for test control, data acquisition, and reporting



Products for Materials Testing

Specifications

		5942	5943	5944
Load Capacity	kN	0.5	1	2
	kgf lbf	50 112	100 225	200 450
Minimum Speed	mm/min	0.05	0.05	0.05
	in/min	0.002	0.002	0.002
Maximum Speed	mm/min	2500	2500	2500
	in/min	100	100	100
Maximum Load at Full Speed	kN	0.5	1	2
	lbf	112	225	450
Maximum Speed at Full Load	mm/min	2500	2500	2500
	in/min	100	100	100
Return Speed	mm/min	1875	2500	2500
	in/min	75	100	100
Position Control Resolution	µm	0.094	0.075	0.094
	µin	3.7	2.9	3.7
Frame Axial Stiffness	kN/mm	8.5	8.5	8.5
	lb/in	48500	48500	48500
Vertical Test Space	mm	726	1123	1123
	in	28.6	44.2	44.2
Total Crosshead Travel	mm	488	885	885
	in	19.2	34.8	34.8
Column Spacing	mm	100	100	100
	in	3.9	3.9	3.9
Total Height	mm	986	1383	1383
	in	38.8	54.5	54.5
Total Width	mm	459	459	459
	in	18.1	18.1	18.1
Total Depth	mm	614	614	614
	in	24.2	24.2	24.2
Weight	kg	43	55	55
	lb	95	121	121
Electrical Phases	Phases	1	1	1
Power Requirement	VA	250	250	300

Notes

1. Load weighing system meets or surpasses the following standards: ASTM E4, BS 1610, DIN 51221, ISO 7500-1, EN 10002-2 and AFNOR A03-501. Instron® recommends that systems are verified on-site at the time of installation as required by ASTM E4 (par. 20.3) and ISO 7500-1 (section 9) standards.
2. Strain measurement system meets or surpasses the following standards: ASTM E83, BS 3846, ISO 9513, and EN 10002-4.
3. These systems conform to all relevant European standards and carry a CE mark.
4. Total vertical test space is the distance from the top surface of the base platen to the bottom surface of the moving crosshead, excluding load cell, grips, and fixtures. The specifications listed were developed in accordance with Instron's standard procedures and are subject to change without notice.

Common Specifications

Data Acquisition Rate at the PC:

Up to 1 kHz simultaneous on load, extension and strain channels

Position Measurement Accuracy:

±0.02 mm or 0.05% of displacement (whichever is greater)

Crosshead Speed Accuracy (Zero or constant load):

±0.05% of set speed

Load Measurement Accuracy:

±0.4% of reading down to 1/100 of load cell capacity with 2525, 2530, or 2580 Series load cell, ±0.5% of reading down to 1/250 of load cell capacity with 2525 or 2530 Series load cell, ±0.5% of reading down to 1/500 of load cell capacity with 2580 Series load cell

Strain Measurement Accuracy:

±0.5% of reading down to 1/100 of full range with ASTM E83 class B or ISO 9513 class 0.5 extensometer

Single Phase Voltage:

100, 120, 220, or 240 VAC ±10%, 47 to 63 Hz. Power supply must be free of spikes, surges or sags exceeding 10% of the average voltage.

Operating Temperature:

+10 to +38°C (+50 to +100°F)

Storage Temperature:

-40 to +66°C (-40 to +150°F)

Humidity Range:

+10 to +90% non-condensing

Atmosphere:

Designed for use under normal laboratory conditions. Protective measures may be required if excessive dust, corrosive fumes, electromagnetic field or hazardous conditions are encountered.

www.instron.com



Worldwide Headquarters
825 University Ave, Norwood, MA 02062-2643, USA
Tel: +1 800 564 8378 or +1 781 575 5000

Instron Industrial Products
900 Liberty Street, Grove City, PA 16127, USA
Tel: +1 724 458 9610

European Headquarters
Coronation Road, High Wycombe, Bucks HP12 3SY, UK
Tel: +44 1494 464646

Instron is a registered trademark of Illinois Tool Works Inc. (ITW). Other names, logos, icons and marks identifying Instron products and services referenced here are trademarks of ITW and may not be used without the prior written permission of ITW. Other product and company names listed are trademarks or trade names of their respective companies. Copyright © 2009 Illinois Tool Works Inc. All rights reserved. All of the specifications shown in this document are subject to change without notice.

POD_5940SeriesSingleColumnTabletop_rev1_0909