

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Efecto de aceites epoxidados, nanoarcilla C20A y zeolita en el tiempo de retención de pesticidas orgánicos en películas LDPE para uso como corbatines en plantaciones de banano

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Doménica María Andrade Núñez

Jhon Steven Salazar Bone

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2022

DEDICATORIA

Este proyecto se lo dedico especialmente a mi mamá que es mi mejor amiga, mi motor, mi cheerleader y mi ejemplo a seguir. A mi papá(+). A mi abuelita(+). A mis hermanos y familiares. A cada una de las personas que me han acompañado hasta este momento y a los que lamentablemente he perdido en el camino. No me alcanzan las palabras para agradecerles por su apoyo y por creer en mí. Los amo tanto.

Doménica Andrade N.

Este proyecto se lo dedico a mi mamá y a mi hermana, porque son el único motivo por el cual nunca tiré la toalla y llegué hasta el final.

Jhon Salazar B.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a nuestro tutor Ph. D. Andrés Rigail por guiarnos a través de este proceso de titulación.

A el Ing. Julio Cáceres por estar siempre disponible para hacer las pruebas de FTIR, por su paciencia y palabras de aliento.

A la Ing. Miriam Lazo y el Ph. D. Joan Vera por apoyarnos con las pruebas de laboratorio y permitirnos entregar a tiempo este proyecto.

Y por último y no menos importante quiero agradecer a esta mi universidad que quiero tanto y a mis compañeros con los que he compartido esta increíble etapa.

Doménica Andrade N.

AGRADECIMIENTOS

A nuestro tutor Ph. D Andrés Rigail por haber confiado en nosotros para el desarrollo de este proyecto.

A cada uno de los expertos involucrados durante todo el proceso, Ing. Julio Cáceres e Ing. Miriam Lazo, por su continuo respaldo y apoyo en todo momento.

A Jessenia Cevallos, Vielka Villavicencio y Carlos Cox por su acompañamiento incondicional, por ser mi paño de lágrimas y siempre encender la llama, alumbrándome en mis momentos más oscuros.

Y por último, a todos y cada uno de los que me ayudaron de una u otra forma a llegar a este tan importante momento de vida: profesores, compañeros y amigos.

Jhon Salazar B.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; Doménica María Andrade Núñez y Jhon Steeven Salazar Bone damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”

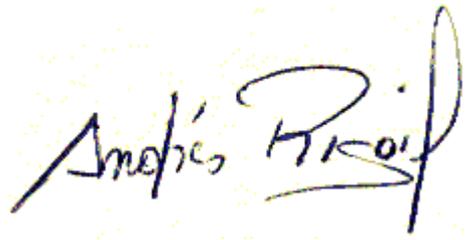
Doménica Andrade N.

Doménica María
Andrade Núñez

Jhon Salazar B.

Jhon Steeven
Salazar Bone

EVALUADORES

A handwritten signature in black ink, reading "Andrés Rigail Cedeño". The signature is written in a cursive style with a large initial 'R'.

.....
M. Sc. Nadia Magaly Flores Manrique

PROFESOR DE LA MATERIA

.....
Ph. D. Andrés Francisco Rigail Cedeño

PROFESOR TUTOR

RESUMEN

La mejora continua en los procesos agrícolas, especialmente la exportación del banano ecuatoriano, llevó al desarrollo de plásticos impregnados en pesticidas para el control de insectos y plagas. Sin embargo, la aplicación que éstos tienen en la industria es todavía un caso de estudio ya que la volatilización del plaguicida en el corbatín no es controlada. En consecuencia, no protege a los cultivos de los insectos y plagas durante todo el ciclo, afectando su rendimiento y valor nutricional.

Se seleccionó una resina epoxi que ofrece mejores propiedades fisicoquímicas de retención en un pesticida orgánico de ajo, ají y pimienta impregnados en una película LDPE mediante un curado. A través de una caracterización de FTIR rango NIR (4000-7500) cm^{-1} , se evaluó la concentración de la oleoresina en el plástico a través del tiempo. Luego, con la resina epoxi seleccionada se hicieron films de polietileno y se prepararon mezclas con nanoarcilla y zeolita para evaluar sus propiedades de absorción mediante pruebas de caracterización que incluían el pesaje de muestras durante dos meses, FTIR rango MIR (400-4500) cm^{-1} por el mismo periodo de tiempo y cromatografía de gases.

La resina epoxi alifática GE-60 es la que mejor retención en la matriz polimérica muestra a través de las gráficas de FTIR rango NIR. La muestra que ofrece las mejores propiedades fisicoquímicas es la mezcla que contiene: nanoarcilla C20A, GE-60 y el repelente orgánico. Para FTIR rango MIR (400-4500) cm^{-1} de dicha muestra hay una disminución de 4,59% de la oleoresina en dos meses al ambiente.

Palabras Clave: LDPE, volatilización, resina epoxi, nanoarcilla, zeolita.

ABSTRACT

The continuous improvement in agricultural processes, especially the export of Ecuadorian bananas, led to the development of plastics impregnated with pesticides to control insects and pests. However, their application in the industry is still a case study since the volatilization of the pesticide in the bow tie is not controlled. Consequently, it does not protect crops from insects and pests throughout the cycle, affecting their yield and nutritional value.

An epoxy resin that offers better physicochemical properties of retention in an organic pesticide of garlic, chili and pepper impregnated in an LDPE film by curing was selected. Through a characterization of FTIR range NIR (4000-7500) cm^{-1} , the concentration of oleoresin in the plastic was evaluated over time. Then, with the selected epoxy resin, polyethylene films were made and mixtures with nanoclay and zeolite were prepared to evaluate their absorption properties through characterization tests that included weighing samples for two months, FTIR MIR range (400-4500) cm^{-1} for the same period of time and gas chromatography.

The GE-60 aliphatic epoxy resin is the one that showed the best retention in the polymeric matrix through the FTIR NIR range graphs. The sample that offers the best physicochemical properties is the mixture that contained: C20A nanoclay, GE-60 and the organic repellent. For FTIR MIR range (400-4500) cm^{-1} there is a decrease of 4.59% of the oleoresin in two months in the environment.

Keywords: LDPE, volatilization, epoxy resin, nanoclay, zeolite.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|------|
| EVALUADORES..... | 6 |
| RESUMEN..... | I |
| <i>ABSTRACT</i> | II |
| ÍNDICE GENERAL..... | III |
| ABREVIATURAS | V |
| SIMBOLOGÍA | VI |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | VII |
| ÍNDICE DE TABLAS | VIII |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1 Descripción del problema | 1 |
| 1.2 Justificación del problema..... | 2 |
| 1.3 Objetivos..... | 3 |
| 1.3.1 Objetivo General | 3 |
| 1.3.2. Objetivos Específicos | 3 |
| 1.4 Marco teórico | 4 |
| 1.4.1 Plaguicidas orgánicos | 4 |
| 1.4.2 Aceites orgánicos..... | 5 |
| 1.4.3 Resinas Epóxicas..... | 6 |
| 1.4.4 Nanoarcilla | 7 |
| 1.4.5 Zeolita | 8 |
| 1.4.6 Uso de corbatines en Ecuador | 8 |
| CAPÍTULO 2..... | 10 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| 2. | Metodología | 10 |
| 2.1 | Recolección de información..... | 10 |
| 2.2 | Diseño del experimento | 10 |
| 2.2.1 | Pre-tratamiento de los compuestos absorbentes | 10 |
| 2.2.2 | Selección de resina como agente de entrecruzamiento | 11 |
| 2.2.3 | Preparación de los films | 12 |
| 2.2.4 | Caracterización de los films | 14 |
| 2.2.4.1. | FTIR..... | 14 |
| CAPÍTULO 3..... | | 17 |
| 3. | RESULTADOS Y ANÁLISIS | 17 |
| 3.1 | Selección de la resina epoxi en la matriz polimérica | 17 |
| 3.2 | Caracterización de las películas | 20 |
| 3.2.1 | Pesaje de los films..... | 20 |
| 3.2.1.2 | Películas colocadas en rejillas al ambiente durante 2 meses | 22 |
| 3.2.2 | Prueba de FTIR rango MIR (400-4500) cm ⁻¹ | 23 |
| 3.2.3 | Cromatografía de gases | 24 |
| CAPÍTULO 4..... | | 29 |
| 4. | Conclusiones Y Recomendaciones..... | 29 |
| 4.1 | Conclusiones | 29 |
| 4.2 | Recomendaciones | 30 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | | |
| APÉNDICE..... | | |

ABREVIATURAS

| | |
|-------------|---|
| ESPOL | Escuela Superior Politécnica del Litoral |
| LEMAT | Laboratorio de Evaluación de Materiales |
| LDPE | Low-Density Polyethylene |
| BPA | Bisfenol A |
| FTIR | Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier |
| MIR | Infrarrojo Rango Medio |
| NIR | Infrarrojo Rango Cercano |
| PIB | Producto Interno Bruto |
| ISO | Organización Internacional de Normalización |
| AGROCALIDAD | Agencia de Regulación y Control Fito y Zoosanitario |
| FLO | Organización Internacional de Certificación de Comercio Justo |
| HACCP | Análisis de Riesgos y Control de Puntos Críticos |
| CONAPLAS | Compañía Nacional De Plásticos |
| pH | Potencial de Hidrógeno |
| COP | Contaminantes Orgánicos Persistentes |

SIMBOLOGÍA

| | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| mL | Mililitro |
| µm | Micrómetro |
| min | Minutos |
| h | Hora |
| cm | Centímetro |
| g | Gramo |
| rpm | Revoluciones por minutos |
| psi | Libras por pulgada cuadrada |
| °C | Celcius |
| C | Carbono |
| O | Oxígeno |
| CH ₂ Cl ₂ | Diclorometano |
| U.A | Unidades de área |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Mezcla contenida en un sánduche para curado..... | 11 |
| Figura 2.2 Película de polietileno con aceite orgánico ajo y resina GE-60 | 14 |
| Figura 3.1 Tendecia del área bajo la curva normalizada del ajo respecto a las resinas 635, GE60 y 505, a través del tiempo..... | 17 |
| Figura 3.2 Tendecia del área bajo la curva normalizada de la pimienta respecto a las resinas 635, GE-60 y 505, a través del tiempo | 18 |
| Figura 3.3 Tendecia del área bajo la curva normalizada del ají respecto a las resinas 635, GE-60 y 505, a través del tiempo | 19 |
| Figura 3.4 Variación del peso de la Muestra I en el horno a 50°C respecto al tiempo | 20 |
| Figura 3.5 Variación del peso de la Muestra II en el horno a 50°C respecto al tiempo | 21 |
| Figura 3.6 Variación del peso de la Muestra I al ambiente respecto al tiempo | 22 |
| Figura 3.7 Variación del área bajo la curva normalizada de las películas puestas al ambiente a 50°C respecto al tiempo..... | 23 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1 Composiciones de las muestras para la preparación de los films..... | 12 |
| Tabla 3.1 Análisis cuantitativo de la muestra Ajo y resina GE-60 en el cromatograma en el tiempo 0 y 24 horas..... | 24 |
| Tabla 3.2 Análisis cuantitativo de la muestra Mezcla y resina GE-60 en el cromatograma en el tiempo 0 y 24 horas..... | 25 |
| Tabla 3.3 Análisis cuantitativo de la muestra de Nanoarcilla y resina GE-60 en el cromatograma en el tiempo 0 y 24 horas..... | 26 |

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema

El sector agrícola se ha visto beneficiado por el uso de los polímeros sintéticos en cuanto a la optimización de la producción industrial del cuidado de frutas y hortalizas desde el riego y prevención de plagas hasta el empaque que es usado para su exportación (Zenner de Polanía & Peña Baracaldo, 2013). Con el pasar de los años se reconoció el daño que muchos de los pesticidas causaban al medio ambiente y a la salud poblacional, por lo que se llegó a prohibir algunos de ellos que llevaban gran tiempo en el mercado (Bedmar, 2017).

La mejora continua en los procesos agrícolas, especialmente la exportación del banano ecuatoriano, llevó al desarrollo de plásticos impregnados en pesticidas para el control de insectos y plagas. Estos son conocidos como agentes activos que se volatilizan controladamente en el ambiente: pesticida, fertilizante u otro agente añadido a la matriz polimérica. El resultado es la liberación pausada y continua del agroquímico a la planta (Pérez, 2018).

En consecuencia, se reduce el uso de combustible, maquinaria y mano de obra para su aplicación. Además, se cumplen los requerimientos internacionales cada vez más exigentes en cuanto a los límites permisibles de químicos, la inocuidad alimentaria y la optimización y cuidado de recursos de la naturaleza.

Sin embargo, para obtener los resultados deseados en cuanto a la potencialización del crecimiento y rendimiento de las plantaciones es necesario conocer ciertos factores que afectan la correcta liberación del agente activo:

Las propiedades fisicoquímicas del compuesto activo como: polaridad, densidad, solubilidad, entre otros.

- Las propiedades fisicoquímicas del polímero o material encapsulante como: peso molecular, concentración, degradación, etc.

- Las propiedades fisicoquímicas del compuesto activo como: polaridad, densidad, solubilidad, entre otros.
- Las condiciones ambientales donde está la plantación como: temperatura, presión, humedad, pH, entre otras (Pérez, 2018).

1.2 Justificación del problema

Con esta investigación se busca aumentar el tiempo de retención de plaguicidas orgánicos a base de aceites vegetales impregnados en corbatines de polietileno de baja densidad LDPE en plantaciones bananeras. A través de, la adición de resinas epoxi, nanoarcilla C20A y zeolita para una liberación controlada durante el ciclo de la planta. Para ello, es necesario entrar en contexto respecto a datos importantes sobre la comercialización ecuatoriana.

Desde enero de 2017, entró en vigencia el Acuerdo Comercial Multipartes entre Ecuador y la Unión Europea. Su objetivo es el fortalecimiento de la exportación de productos nacionales tales como: banano, camarón, flores naturales, cacao, entre otros; con un 0% de arancel (Vicepresidencia de la República del Ecuador, 2016).

Este acuerdo llevó a que los productores bananeros trabajen continuamente en el cumplimiento de la legislación sanitaria para la inocuidad alimentaria a través de la Agencia Ecuatoriana para el Aseguramiento de la Calidad del Agro (AGROCALIDAD). Además, de normas internacionales como la certificación orgánica SKAL, Naturama, FLO, ISO, HACCP (Análisis de Riesgos y Control de Puntos Críticos), Rainforest Alliance y GLOBAL GAP que buscan que el producto sea orgánico o ecológico; cumpliendo con los parámetros de tolerancia permisibles para químicos. De esta forma, se minimiza el tiempo de retención en matrices de agua y suelo, en cumplimiento con los derechos humanos y laborales (Ministerio de Comercio Exterior del Ecuador, 2017).

Como respuesta surgen los plaguicidas orgánicos que son una gran alternativa a los agroquímicos sintéticos y a los contaminantes orgánicos persistentes COP. Sin embargo, la aplicación que éstos tienen en la industria bananera es todavía un caso de estudio ya que la volatilización del plaguicida en el corbatín no es controlada. En consecuencia, no

protege a la plantación de los insectos y plagas durante todo el ciclo, afectando el rendimiento del cultivo y su valor nutricional.

Todo esto constituye un reto importante en materia de calidad para los productores locales que están interesados en que su producto llegue a ser exportado. Así mismo, que cumplan con las series de requisitos específicos relativos a la calidad que permitan una mayor rentabilidad a su negocio sin descuidar la salud de sus trabajadores y la naturaleza.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Seleccionar la mezcla que ofrezca las mejores propiedades físico químicas en pesticidas orgánicos impregnados en una película de polietileno de baja densidad en la industria agrícola bananera mediante el uso de resina epoxi, nanoarcilla y zeolita prolongando su tiempo de acción durante la cosecha.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Elegir la resina epoxi con mejor reacción de entrecruzamiento mediante el curado y pruebas de espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de los aceites orgánicos de ajo, ají y pimienta para aumentar el tiempo de retención en la matriz polimérica.

2. Determinar el efecto del uso de aceites epoxidados en la volatilidad de pesticidas orgánicos a base de aceites de origen renovable a través de pruebas de cromatografía de gases y FTIR identificando la concentración del plaguicida orgánico y sus grupos funcionales en la película.

3. Evaluar las propiedades de absorción que poseen la zeolita y nanoarcilla junto con la oleoresina en la matriz polimérica, maximizando la retención de los compuestos volátiles.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Plaguicidas orgánicos

1.4.1.1 *Concepto y generalidades*

Son compuestos químicos que provienen de fuentes naturales, y actúan como repelentes dado a su fuerte olor. Si dichas fuentes son plantas o productos de plantas, son mejor conocidos como plaguicidas botánicos, los cuales son los más antiguos en el área de la agricultura. Aunque, también pueden derivarse de minerales, como el ácido bórico o la criolita. En la actualidad, debido a su alto costo para procesarlos no son aplicables a la agricultura moderna, pero su potencial botánico ha sido motivo para la investigación de nuevos tipos de plantas que justifiquen su uso (Tarqui Velasquez, 2007).

1.4.1.2 *Uso en plantaciones de banano*

En el proceso de cultivo del banano ecológico, se busca cumplir con las normas de producción de certificaciones válidas como la ISO 22000, Kosher y HALAL. Es cosechado bajo sistemas agrícolas que preserven la fertilidad del suelo y reemplazando los plaguicidas convencionales por técnicas biológicas o productos a base de productos botánicos (Villón, 2021).

En el Ecuador, la península de Santa Elena ha incrementado progresivamente las hectáreas de cultivos de banano orgánico en los últimos años. Donde su enfoque principal es un proceso de siembra y crecimiento libre de productos químicos y usando plaguicidas a base de ajo y rotenona. Según datos publicados por el Ministerio de Agricultura, en la provincia costera existen alrededor de un millón y medio de hectáreas dedicadas al cultivo de fruta orgánica. Así mismo, el organismo gubernamental busca implementar modelos de sostenibilidad de suelos-cultivos para la producción de banano orgánico sustentable, pues la exportación de este producto representa el 2% del PIB general (Villanueva et al., 2020).

1.4.1.3 *Ventaja frente a los plaguicidas químicos*

La aplicación de plaguicidas químicos para suprimir las plagas, deterioran los suelos, esto debido a que estos productos tienen reacción inmediata y funcionan a corto plazo,

dando paso a que aumente la frecuencia de uso. Esto provoca un desbalance en la agricultura, así como un desgaste ambiental, pues potencia la aparición de plagas.

El elevado costo de los insecticidas químicos y muy comúnmente su poca accesibilidad, hace que su disponibilidad sea casi nula para los pequeños agricultores, traduciéndose así, en pérdida de rendimiento que conlleva al uso de plaguicidas orgánicos (Bordones et al., 2018).

Con el fin de reducir el uso de insecticidas sintéticos, la opción de emplear productos de origen vegetal que tengan efectos plaguicidas que sean saludables y amigables con el medio ambiente se ha potencializado con el pasar de los años. Por lo que, al ser de origen vegetal, tienen la propiedad de reducir las poblaciones de insectos y plagas.

1.4.2 Aceites orgánicos

Para poder remendar desequilibrios derivados del ataque de plagas y enfermedades, la agricultura sostenible usa productos elaborados a partir de materiales de origen vegetal, que en algunos casos se mezclan con productos sintéticos, protegiendo y mejorando los sistemas productivos en los que son aplicados, denominados biopreparados o aceites vegetales. Son mezclas de origen botánico o mineral que tienen como objetivo brindar propiedades nutritivas para las plantaciones, actuando también como repelentes de insectos (Price Masalias, 2010).

1.4.2.1 Uso como pesticida

Desde el comienzo mismo de la agricultura, los cultivos se vieron afectados por plagas que reducían de manera drástica la producción de alimentos. Los primeros usos de diferentes productos, para ahuyentar moscas de los cultivos datan de la época helenística; donde usaban una mezcla de cenizas y grasa de cerdo para repeler estos insectos. Los biopreparados son resultado de la preparación empírica de su producción y sus efectos de control, es por esta razón que muchas veces estos productos no tienen un autor o una empresa que avale su eficacia (Bedmar, 2017).

Existen varias plantas que han sido usadas por su efecto plaguicida, entre ellas, el ají del género *capsicum*, cuyo compuesto químico, que activa sus propiedades, es la capsaicina. Posee efecto repelente para insectos chupadores, barrenadores y masticadores, actuando por ingestión en donde causa problemas digestivos que provoca que el insecto deje de alimentarse del cultivo (Cabrera Verdezoto et al., 2016).

Otra especia que actúa como repelente sistémico de alto espectro y rico en azufre que, así como el ají, actúa por ingestión, es el ajo. Su taxonomía es *allium sativum* y se puede obtener por extracción mediante la maceración y prensado de los dientes de ajo. De esta manera, al ser aplicado en cultivos la planta lo absorbe a través del sistema vascular, cambiando su olor natural por uno que repele plagas (Torres Robles, 2015).

La pimienta blanca y negra, de la familia *Piperaceae*, también presenta efecto insecticida caracterizado por su toxicidad aguda y su capacidad de privar momentáneamente la movilidad del insecto. La molécula que activa sus propiedades es la piperamida, que es sinergizante, es decir, si se mezcla con algún producto de acción pesticida puede llegar a producir un efecto más grande al esperado. Es mayormente usada para el manejo de la mosca blanca *Trialeurodes vaporariorum* (Francisco et al., 2014).

1.4.3 Resinas Epóxicas

Son las resinas más usadas en productos de alta calidad, esto debido a que poseen propiedades mecánicas más avanzadas que las resinas de poliéster. Se forman al mezclar una solución de un polímero con anillo de oxirano y otra de un compuesto poliaminado, de forma que se producirán entrecruzamientos entre las cadenas cuando son activadas por un nucleófilo (Farrás, 2000).

La principal función de este tipo de resinas es como material de cubrimiento superficial, pues posee un carácter flexible, de adhesión y resistencia química. Son empleadas en técnicas de moldeo de laminado para producir artículos que posteriormente se refuerzan con vidrio para una mayor resistencia. Aun así, la

característica final de estas resinas siempre dependerá del tipo de epóxido y del agente de reticulación, la cual les otorga mayor ductilidad y endurecimiento (Billmeyer, 2004).

El proceso de curado de las resinas epoxi se da en presencia de calor externo, en donde se le adiciona un endurecedor, que posteriormente le da una forma gelatinosa a la solución que la fragiliza. Finalmente, cuando agarra la mayoría de su fuerza, se tiene un compuesto sólido fuerte que normalmente se lo reserva a temperatura ambiente hasta que se complete el curado (Besednjak Dietrich, 2005).

1.4.4 Nanoarcilla

Es un nuevo tipo de arcilla procesada, se encuentra en formas de discos con espesor diminuto que puede ser químicamente modificado con el objetivo de ser entrelazados con compuestos orgánicos. Se obtienen a partir de la familia esmectita, que es un tipo de mineral con una morfología única. Dentro de esta familia se encuentran: hectorita, bentonita o también conocida como C20A y vermiculita (Rojas, 2019).

Dentro de sus propiedades principales se encuentra su facilidad para que las películas poliméricas sean más impermeables al flujo de gases como el oxígeno, el cual podría dañar el sabor de los alimentos, así como su color y textura. Además, sus partículas de plata le brindan propiedades bactericidas que la hacen apta como recubrimiento de las caras internas de los empaques impidiendo la reproducción de microorganismos (Lagarón, 2008).

Las nanoarcillas son un tipo de material híbrido, es decir combinan componentes orgánicos e inorgánicos por medio de un cambio catiónico, esto con el fin de producir materiales distintos a los convencionales, con propiedades mejoradas. Estas propiedades repelen el agua, absorbiendo así hasta el 70% de su peso en aceites y bajando la absorción del peso del agua hasta un 7% (Arriola Marquez & Rojas Pomalima, 2017).

1.4.5 Zeolita

Es una roca compuesta de aluminio, silicio y oxígeno, que se forma a partir de precipitaciones de fluidos contenidos en los poros, así como en escenarios hidrotermales. Es producto también de alteraciones de vidrios volcánicos. Existen alrededor de 40 tipos de zeolitas naturales, aunque tan solo algunas de ellas son ampliamente utilizadas. Entre las principales están: mordenita, eroinita y chabazita (Cursi, 2006).

Son empleadas en remoción de metales pesados, en la minería para el drenaje dado que trabaja como un catalizador ácido sólido, y para adsorber vapores compuestos de mercurio en quemadores que tienen como combustible amalgama (López & Feijoo, 2019).

En el Ecuador, debido a la presencia numerosa de rocas volcánicas, se puede inferir la presencia de zeolitas debido al vidrio volcánico. Algunos de estos yacimientos han sido ya explotados para darle uso en la agricultura.

1.4.6 Uso de corbatines en Ecuador

Los principales mercados de exportación de productos tropicales han tenido una mayor atención por su demanda en crecimiento, que exige que los productos de consumo cumplan con las normativas de inocuidad alimentaria establecidas por la Unión Europea. Estas exigencias vienen integradas con técnicas de aspecto ambiental y social, minimizando los impactos negativos al medio ambiente.

En el Ecuador, debido a la iniciativa por cultivar banano orgánico, la opción del uso de corbatines impregnados con aceites vegetales se ha priorizado. A inicios de los años 60 se comprobó de manera empírica el efecto repelente que posee el nim, un insecticida botánico utilizado para el manejo de plagas (Cedeño Mieles, 2013).

En el 2007, se realizó una investigación en la Compañía Agrícola e Industrial Sofca-Banano S.A, ubicada en Puente Payo – Marcelino Maridueña, provincia del Guayas, donde se evaluó el efecto repelente del Nim sobre racimos de banano. Los corbatines

usados, estaban hecho a base de yute de varios tamaños, con concentraciones y dosis del aceite vegetal, para controlar las plagas que atacaban al banano. En esta investigación se concluyó la efectividad máxima del aceite para el control de *Frankliniella* prvula, en corbatines de 45 cm (Riofrio Salcedo, 2007). Actualmente, existen empresas como CONAPLAS, Supralive, Pastricres y Porconecu se dedican a la venta de estos corbatines.

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

2.1 Recolección de información

Para la realización del proyecto fue necesario investigar sobre el uso de nanoarcillas y zeolitas como un agente entrecruzante en la matriz polimérica para favorecer la lenta volatilización del plaguicida orgánico. En el caso de la zeolita, la revisión bibliográfica arrojó información sobre la concentración que ésta debe tener, no mayor a 2%w/w, para una correcta adherencia al polietileno de baja densidad sin que capte agua del medio ambiente y cómo afecta este compuesto en la degradación térmica del polímero en presencia del aire. Por otro lado, el uso de la arcilla orgánica mejoraría la interacción entre las interfases del nanocompuesto y el LDPE para una mejor retención del plaguicida.

La lectura de la ficha técnica de las 3 resinas epoxis (605 thin epoxi resin, Heloxy Modifier 505 y GE-60) fue de suma importancia ya que nos permitió determinar sus propiedades fisicoquímicas y su concentración de bisfenol A, abreviado como BPA, en el compuesto. El grado de esta sustancia química en el cuerpo humano sin que haya efectos negativos en la salud es hasta 5mg/kg de peso corporal/días.

Se tomó en cuenta la literatura y artículos científicos para la determinación de las proporciones en las mezclas. Para el plaguicida orgánico la concentración usada fue de 1% w/w ya que un porcentaje mayor causaba exudación en el corbatín, la zeolita y nanoarcilla 1% w/w y la resina epoxi 0.4% w/w. Los ensayos fueron llevados a cabo en el laboratorio de plásticos y LEMAT en la Universidad ESPOL por el acceso que teníamos a equipos y materiales.

2.2 Diseño del experimento

2.2.1 Pre-tratamiento de los compuestos absorbentes

Para iniciar el proceso de pre-tratamiento, se molió la zeolita para alcanzar un tamaño menor a 80 micras y de esta manera favorecer la reacción con la resina epoxi

en el proceso de curado. En esta fase, el molino planetario de bolas de marca Retsch PM100, se programó a 450 rpm por 5 minutos hasta obtener 2 kg de muestra.

Al finalizar este tiempo, el compuesto se sentía aún áspero, que es común entre los compuestos mayores a 45 micras, por lo que se repitió el proceso nuevamente. Fueron necesarias tres trituraciones para obtener una sensación más fina al tacto. Finalmente, se pasó la zeolita por un tamiz de 75 μm y se lo secó a 60 °C en el horno por un tiempo de 24 horas. Este último paso de secado también fue realizado para la nanoarcilla bajo las mismas condiciones de temperatura.

2.2.2 Selección de resina como agente de entrecruzamiento

2.2.2.1 Curado de las resinas epoxi

Se inició preparando las soluciones: 71% w/w de aceite vegetal (ajo, ají y pimienta) y 29% w/w resina epoxi (505, GE-60 y 635). Cada una de las mezclas fueron llevadas al mezclador de tres ejes, SpeedMixer, por 5 minutos a 700 rpm para obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se agregó cuidadosamente la solución en una herramienta llamada “sánduche” que constaba de dos láminas portaobjetos, un trozo de caucho y dos pinzas para sujetarlo. Finalmente, se dejó curar las nueve muestras por un tiempo total de 4 horas a 50 °C.



Figura 2.1 Mezcla contenida en un sánduche para curado

2.2.2.2 FTIR de las muestras previamente curadas

Luego de curar las nueve soluciones, se realizó una prueba de espectroscopía de infrarrojos en el tiempo $t = 0, 2, 4$ horas en el rango NIR (de 4000 cm^{-1} a 7500 cm^{-1}). Esto

se lo hizo con el fin de ver los cambios en los picos de la resina epoxi y su entrecruzamiento con los componentes activos: alicina, capsaicina y piperina que corresponden al ajo, ají y pimienta respectivamente.

Una vez obtenidas las gráficas de todas las soluciones, en los distintos tiempos de curado, se procedió a realizar el cálculo de disminución del área de la resina epoxi respecto al pico base, esto es:

$$A\% = \left(1 - \frac{A_{epoxi, t} / A_{pico\ base, t}}{A_{epoxi, t=0} / A_{pico\ base, t=0}}\right) \times 100\% \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

A%= Porcentaje del área bajo la curva normalizada de la especia volátil.

$A_{epoxi, t}$ = Área del pico de la resina epoxica en el tiempo t.

$A_{epoxi, t=0}$ = Área del pico de la resina epoxica en el tiempo 0.

$A_{pico\ base, t}$ = Área del pico base en el tiempo t.

$A_{pico\ base, t=0}$ = Área del pico base en el tiempo 0.

2.2.3 Preparación de los films

Tabla 2.1 Composiciones de las muestras para la preparación de los films

| Muestra | Composición |
|----------|--|
| Ajo | <ul style="list-style-type: none"> • 35 g de LDPE • 0.35 g aceite ajo • 0.14 g resina GE-60 |
| Ají | <ul style="list-style-type: none"> • 35 g de LDPE • 0.35 g aceite ají • 0.14 g resina GE-60 |
| Pimienta | <ul style="list-style-type: none"> • 35 g de LDPE • 0.35 g aceite pimienta • 0.14 g resina GE-60 |
| Mezcla | <ul style="list-style-type: none"> • 35 g de LDPE • 0.35 g aceite ajo, ají y pimienta • 0.14 g resina GE-60 |

| | |
|-----------------|---|
| Mezcla (Blanco) | <ul style="list-style-type: none"> • 35 g de LDPE • 0.35 g aceite ajo, ají y pimienta |
| Polietileno | <ul style="list-style-type: none"> • 35 g de LDPE |
| Nanoarcilla | <ul style="list-style-type: none"> • 35 g de LDPE • 0.35 g de Nanoarcilla • 0.35 g aceite ajo, ají y pimienta • 0.14 g resina GE-60 |
| Zeolita | <ul style="list-style-type: none"> • 35 g de LDPE • 0.07 g de Zeolita • 0.35 g aceite ajo, ají y pimienta • 0.14 g resina GE-60 |

Primero se prepararon las soluciones, para 100% w/w de polietileno de baja densidad se ocuparon: 1%w/w de los aceites vegetales, zeolita, nanoarcilla y la mezcla plaguicida facilitada por una empresa anónima y 0.4% w/w de la resina epoxi seleccionada. Estas soluciones se curaron por una hora a 70°C. También se prepararon dos muestras más: una donde se usó la mezcla de plaguicida sin la resina GE-60 y otra donde solo se usó el LDPE sin ninguna oleoresina ni aceite orgánico.

Luego, cada una de las muestras fueron colocadas en el reómetro de torque, marca Plastograph EC, durante 7 min a una temperatura de 180° C. Posteriormente, se dejó enfriar el producto de la extrusión para poder cortarlos en trozos de aproximadamente 1 gramo y ser llevados a la prensa térmica durante 3 minutos a una presión de 1200 psi y 150°C. Se hicieron 6 films por cada tipo de muestra preparada, donde 3 fueron usadas para caracterizaciones bajo condiciones normales y las 3 restantes se las llevó al horno.



Figura 2.2 Película de polietileno con aceite orgánico ajo y resina GE-60

2.2.4 Caracterización de los films

2.2.4.1. FTIR

A las películas se les realizó un análisis de espectroscopía de infrarrojo en el rango MIR (400 cm^{-1} - 4500 cm^{-1}) que nos permitió cuantificar el área bajo la curva normalizada de cada una de las especies volátiles. Se tomó un pico alrededor de 1700 cm^{-1} que representa un doble enlace C=O presente en los aceites orgánicos y de esta manera se determinó su concentración a través del tiempo con ayuda del programa PerkinElmer Spectrum. Para esta sección se usaron las 8 diferentes muestras preparadas en los films.

En el tiempo 0 se realizó la primera toma de todos los datos. Las ocho muestras fueron dispuestas en rejillas a la intemperie envueltas en una funda plástica para simular las condiciones del exterior como temperatura, presión y humedad por un periodo de 2 meses; al final de cada mes se hizo una medición.

2.2.4.2. Cromatografía de gases

Se pesó aproximadamente 1 gramo de cada película y el disco se lo cortó en tiras lo más pequeñas posibles con ayuda de unas tijeras que después de cada uso eran lavadas con etanol para evitar contaminación cruzada. Los recortes se colocaron en un vial de vidrio que previamente fue tarado en la balanza y se lo pesó. Se le añadió 10 ml de diclorometano, que es el agente de extracción. La tapa que se utilizó en el vial fue de vaquelita y sello de teflón para evitar posibles fugas.

El tubo pasó a un agitador Vortex por 5 minutos a 500 rpm aproximadamente y luego a una estufa que fue previamente calentada a 80°C durante 2 horas. Después de retirar el tubo de este equipo, se lo dejó enfriar y nuevamente se lo llevó a agitación por 30 minutos a 500 rpm. Luego, se centrifugó la muestra a 3500 rpm y 30°C por 10 minutos para que el disolvente se separe de la matriz polimérica. El analito extraído se filtró por gravedad con papel filtro a temperatura ambiente en balones de evaporación de fondo cónico.

En un rotavapor se hizo una evaporación a presión reducida muy cercana a la atmosférica y temperatura ambiente para evaporar el diclorometano. Al residual se le añadió 1 ml de tolueno para lavar las paredes del balón y la mezcla se la pasó a un vial de cromatografía de gases.

La rampa de calentamiento del cromatógrafo comenzó a 90°C durante 1 minuto y luego aumentó hasta llegar a 280°C con una velocidad de 15°C/min y la mantuvo por 5 min. El tiempo de corrida del equipo fue de 18.67 minutos y se usó el método de inyección Splitless con una temperatura de ingreso de 290°C y un flujo de 10ml/ min del gas de estabilización del inyector. El gas portador fue helio con un flujo constante de 1.5ml/min y se usó un detector de ionización a la llama a una temperatura en la base de 250°C con una mezcla de gases de: 400ml/min de aire, 40ml/min hidrógeno y 30ml/min de gas make up para la estabilización del detector. La columna usada fue ZEBRON ZB-WAX con 30 metros de largo y 0.25 µm de diámetro interno.

Para el análisis de resultados se comparó las curvas de calibración de las oleorresinas de ajo, ají y pimienta a una concentración 1%, 0.5% y 0.1% con las muestras de Ajo, Ají, Pimienta, Nanoarcilla y Mezcla de la Tabla 2.1

Para el método de cuantificación, donde se determinan las áreas y la composición de las especies extraídas, se aplica un método de integración en el cromatograma en una región específica que contenga los picos de la sustancia en cuestión. Una vez realizada la integración por grupo, necesaria para establecer únicamente las áreas de los grupos

de picos de interés, evitar desviaciones de linealidad y para no tomar las áreas de otras especies que pueden estar presentes en el cromatograma. Finalmente, se presenta una tabla donde se detalla el área de cada grupo de picos y su composición respecto a un gramo de analito.

2.2.4.3. Pesaje

En total se usaron 24 films donde 16 fueron puestos al horno a 50°C, con el fin de acelerar el proceso de degradación de los compuestos en la película de polietileno, y las 8 restantes fueron expuestas al ambiente.

Cada muestra puesta al horno fue duplicada y el pesaje de las 16 películas fueron a intervalos de 1 hora durante las primeras 5 horas y luego a las 24 horas. Para los films restantes se realizaron cinco mediciones: en la semana cero, primera semana, segunda semana, primer mes y segundo mes. Para realizar el análisis cuantitativo del pesaje se utilizó la Ec. 2.2, en donde el subíndice i representa las semanas en las que fueron medidas.

$$\text{fracción peso} = \frac{m_i}{m_0} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde:

m_i = masa del film en la semana 0, 1, 2, 3, 4 y 8.

m_0 = masa del film en la semana 0.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Selección de la resina epoxi en la matriz polimérica

A través de la observación notamos que luego del curado de cada una de las resinas epoxis con los aceites hubo un aumento de viscosidad en las mezclas, lo que denota el proceso de curación.

Para el análisis de datos de las gráficas obtenidas por FTIR en rango NIR (4000-7500) cm^{-1} se tomó el pico de 4530 cm^{-1} aproximadamente porque éste representa el grupo epoxi de la molécula la cual nos indicará cuantitativamente el entrecruzamiento que tiene con la amina de los aceites a través del tiempo. Para el pico base, se eligió 5812 cm^{-1} porque representa a la unión del enlace C-H en donde sus picos no varían respecto al tiempo dentro del rango 5500 cm^{-1} y 6000 cm^{-1} .

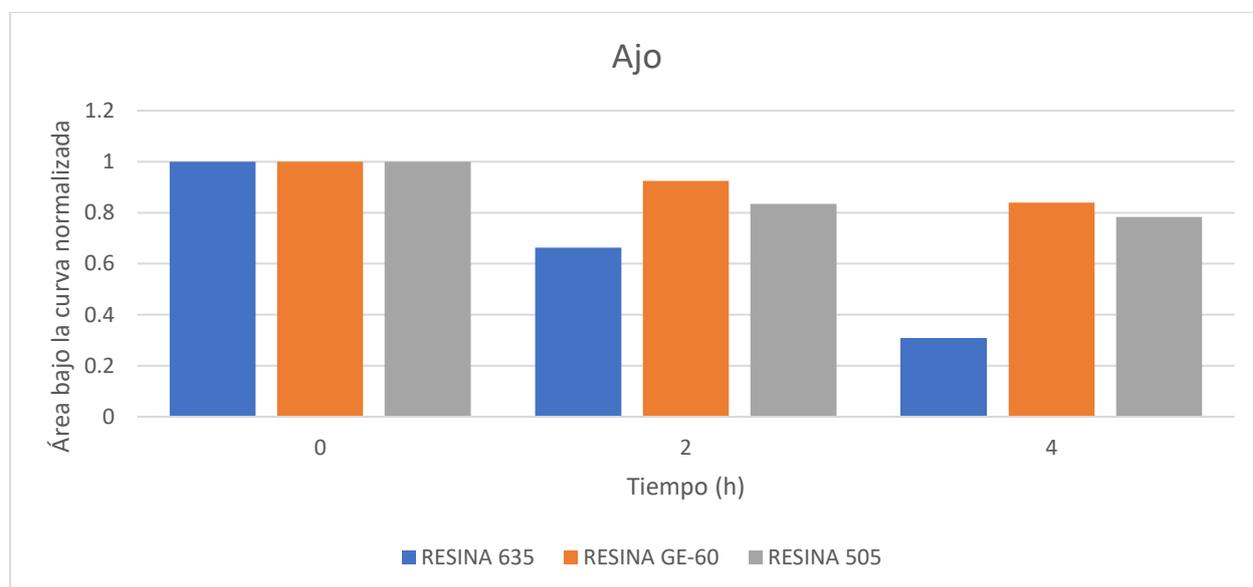


Figura 3.1 Tendencia del área bajo la curva normalizada del ajo respecto a las resinas 635, GE60 y 505, a través del tiempo

En la Figura 3.1 se observa la variación del área bajo la curva normalizada del aceite orgánico ajo, a través del tiempo. La reacción del aceite vegetal con la resina 635 tiene una disminución representativa de aproximadamente 0,7 unidades dentro de las 4 horas

lo que la hace la menos óptima para el proceso de retención en la matriz polimérica. Mientras que, la resina GE-60 tiene la menor variación entre las 3 opciones, por debajo de la resina 505.

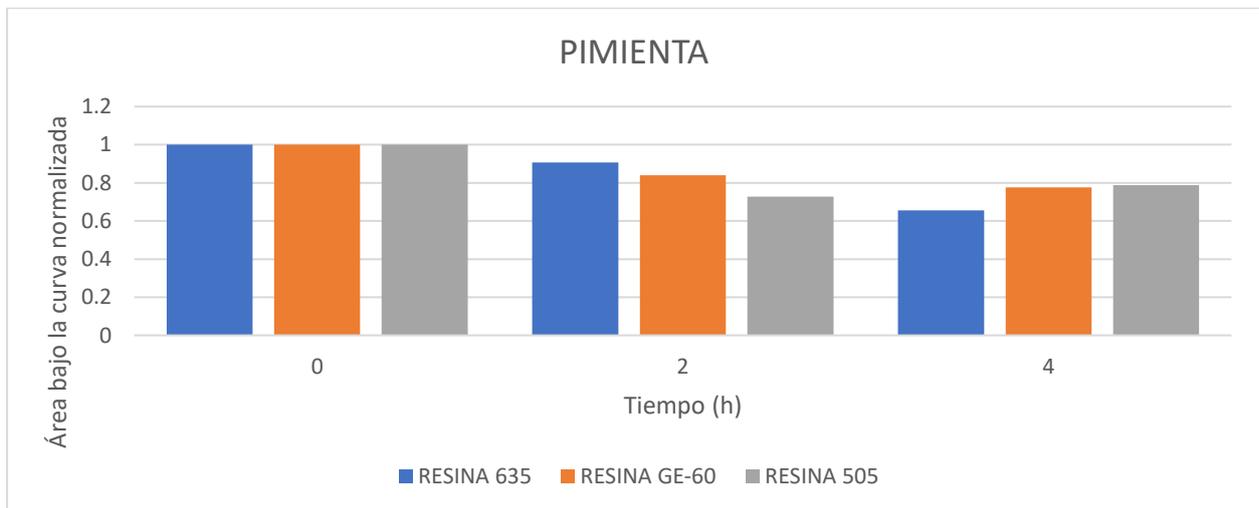


Figura 3.2 Tendecia del área bajo la curva normalizada de la pimienta respecto a las resinas 635, GE-60 y 505, a través del tiempo

En la Figura 3.2 se observa para la resina 505 y aceite orgánico pimienta un descenso a las 2 horas a 0,7275 unidades y luego un aumento a 0,7886 unidades a las 4 horas haciendo de esta reacción la menos estable. Por otro lado, entre las dos restantes la resina que presenta una menor variación es la GE-60.

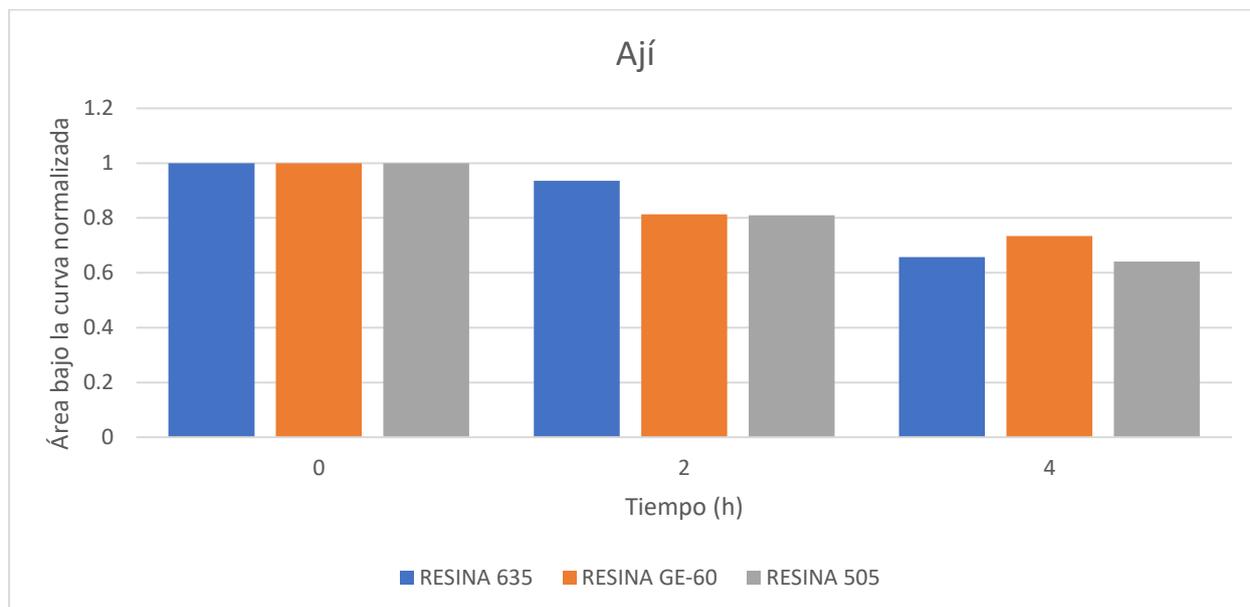


Figura 3.3 Tendecia del área bajo la curva normalizada del ají respecto a las resinas 635, GE-60 y 505, a través del tiempo

En la Figura 3.3 que tiene una menor disminución del área bajo la curva normalizada es la resina GE-60, pasando de 0,8136 unidades a 0,7344 unidades en el rango de 2 a 4 horas. A diferencia de de la resina 635 y 505 que al finalizar este periodo de tiempo tuvieron un valor de 0,6576 unidades y 0,6409 unidades, respectivamente.

A través de las tres gráficas mencionadas anteriormente la resina epoxi alifática GE-60 fue la que mejor resultados tuvo y esto se debe a los 4 grupos epóxidos en su estructura molecular que permite un óptimo entrecruzamiento con los grupos primarios y secundarios de las aminas correspondientes a los aceites orgánicos ajo y ají, respectivamente, que tienen un átomo de hidrógeno reactivo. De esta manera, se logra prolongar la adherencia a la matriz polimérica al aumentar el peso de la molécula.

3.2 Caracterización de las películas

3.2.1 Pesaje de los films

3.2.1.1 Películas puestas al horno durante 24 horas

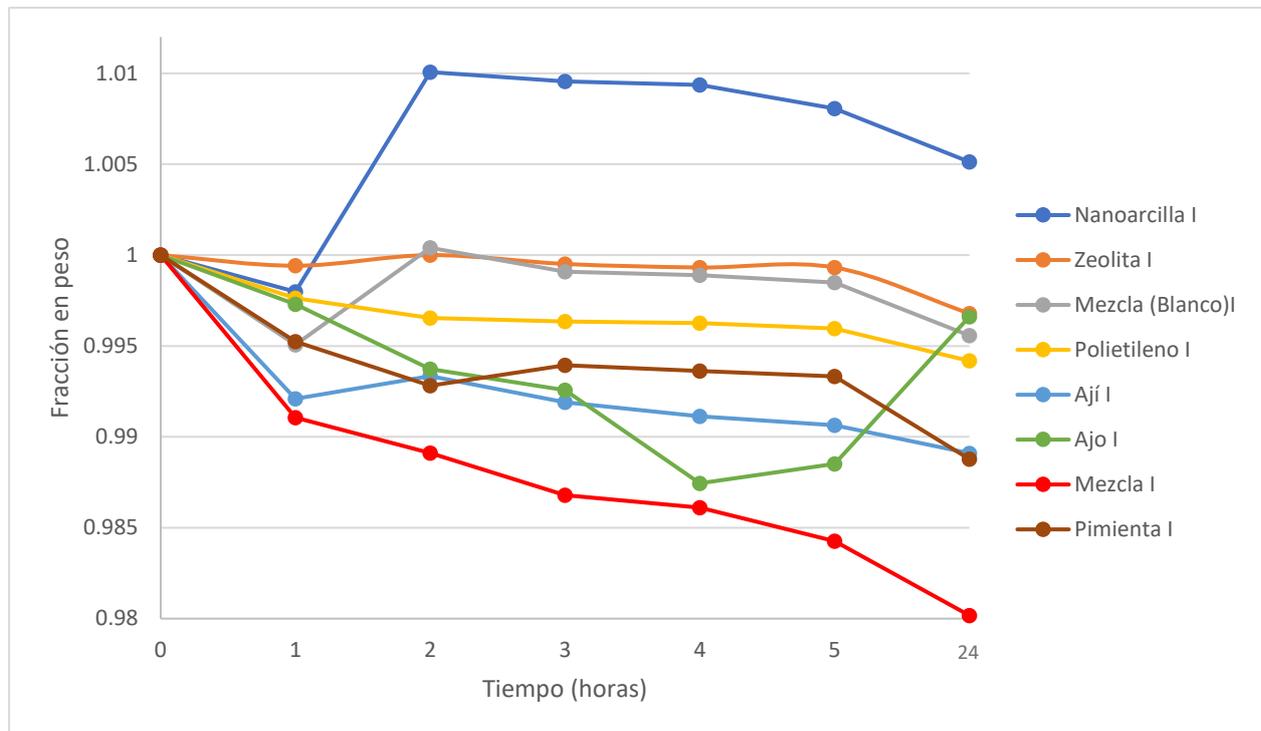


Figura 3.4 Variación del peso de la Muestra I en el horno a 50°C respecto al tiempo

En la Figura 3.4 se observa 8 diferentes muestras con las mezclas preparadas previamente que fueron colocadas al horno a 50 °C durante un periodo de 24 horas. La tendencia de las rectas de la Zeolita I, Mezcla (Blanco) I, Polietileno I, Pimienta I, Ají I y Mezcla I son decrecientes, en donde Mezcla I posee una mayor disminución de peso, es decir mayor volatilización del aceite orgánico impregnado. La fracción en peso de la Nanoarcilla tuvo un aumento notable cuando se la pesó por tercera y sexta vez respectivamente.

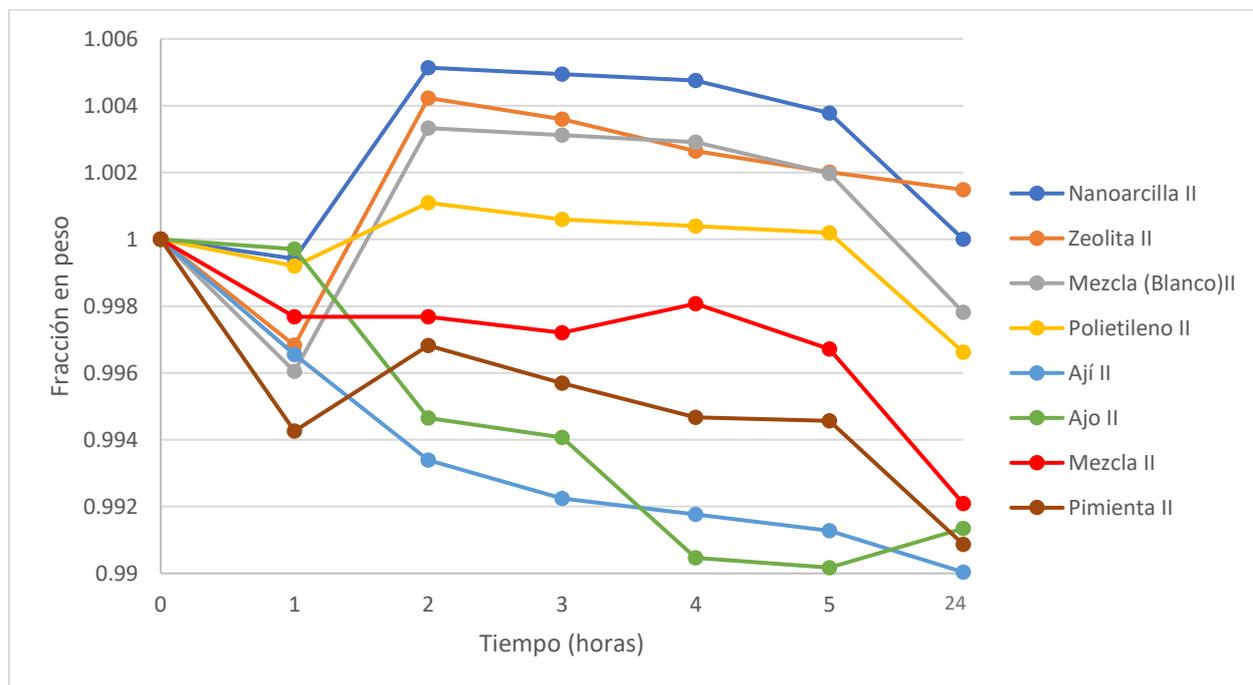


Figura 3.5 Variación del peso de la Muestra II en el horno a 50°C respecto al tiempo

En la Figura 3.5 se observa el pesaje del duplicado de las 8 diferentes muestras que fueron colocadas al horno a 50 °C durante un periodo de 24 horas. Como en la Muestra I, se aprecia que la Nanoarcilla II y el Ajo II en $t = 2$ h y $t = 24$ h, respectivamente poseen un aumento y disminución abrupto de su peso. Este compartamiento también se repite para Zeolita II y Mezcla (Blanco) II en $t = 2$ h que se observa un descenso significativo. Por otro lado, la mezcla de Ají con la resina GE-60 es la que presenta una mayor variación de la fracción en peso, mientras que Polietileno II, Pimienta II y Mezcla II poseen una tendencia decreciente.

3.2.1.2 Películas colocadas en rejillas al ambiente durante 2 meses

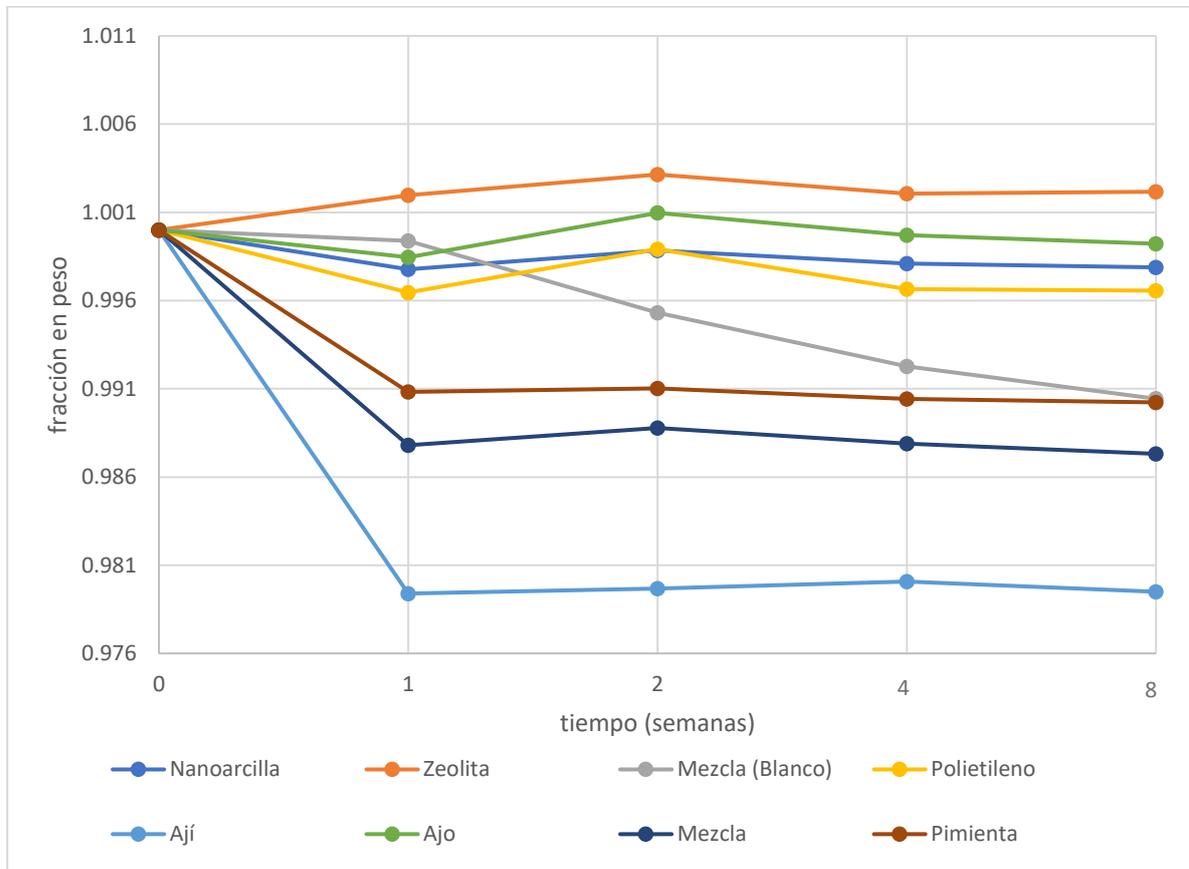


Figura 3.6 Variación del peso de las muestras puestas al ambiente respecto al tiempo

En la figura 3.6 se observa que hay un descenso en la curva de la Mezcla (Blanco) y Mezcla, aunque los valores para esta última muestra fluctúan dentro de un mismo rango (0,9878, 0,9887) desde la primera semana. La Zeolita tiene un aumento de fracción peso a partir de la primera semana y a la cuarta se mantiene constante con un valor de 1.0020 unidades. Esto pudo deberse a que es un compuesto absorbente que capta la humedad del ambiente, además al ser un análisis sensible factores como la humedad, el polvo y error de medición pueden variar significativamente los resultados. Al igual que en la figura 3.5 el ají es el que tiene una mayor disminución de fracción peso a través del tiempo. El Ajo, Nanoarcilla y Polietileno tienen un comportamiento decreciente, mientras que la Pimienta se mantiene constante desde la primera semana.

3.2.2 Prueba de FTIR rango MIR (400-4500) cm⁻¹

Para el análisis de datos de cada una de las gráficas obtenidas por FTIR se tomó un pico alrededor de 1700 cm⁻¹ porque representa un doble enlace carbono oxígeno característico de los aceites, este se diferencia fácilmente de la molécula polietileno ya que no lo contiene. De esta manera, para cuantificar la efectividad de la resina GE-60, se calculó el área bajo la curva de los aceites orgánicos, a menor área menor presencia de aceite.

3.2.2.1 Muestras al ambiente durante 2 meses

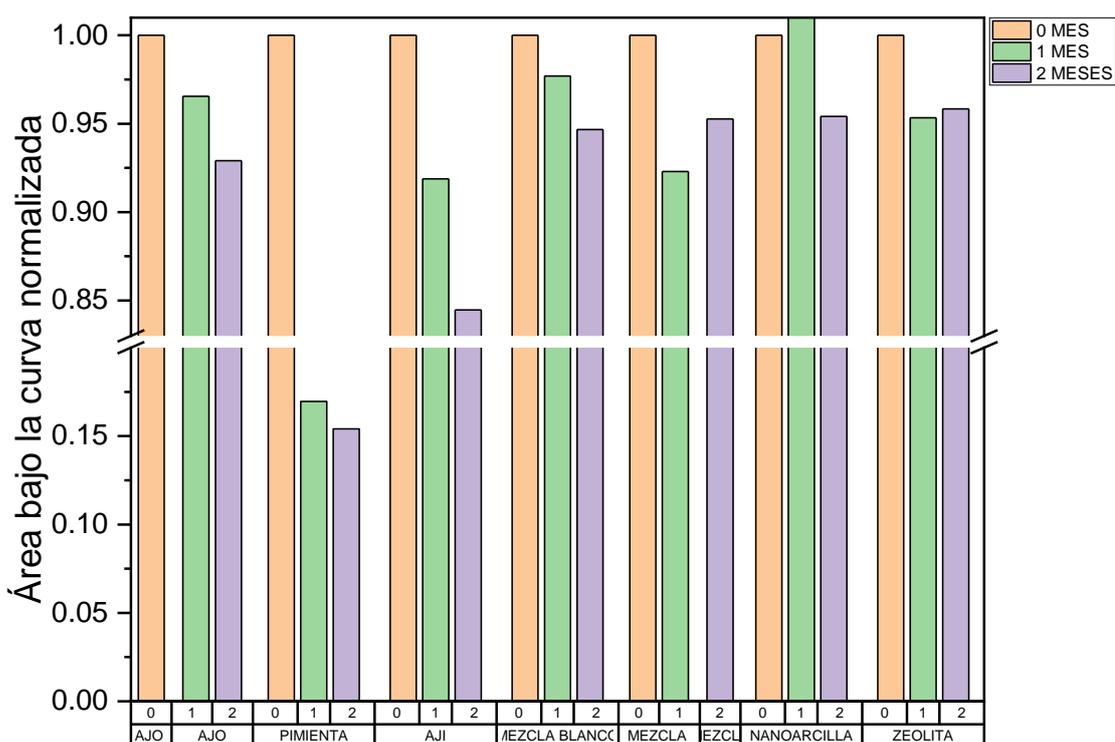


Figura 3.7 Variación del área bajo la curva normalizada de las películas al ambiente respecto al tiempo

En la figura 3.7 el área bajo la curva normalizada del ajo, pimienta, ají y mezcla blanco decrecen en un periodo de dos meses. En el caso de la pimienta hay un decrecimiento

drástico al primer mes de su medición y esto se observó al momento de la extrusión del aceite orgánico con la resina GE-60 y LDPE ya que no había una mezcla homogénea y se apreciaban partículas del aceite en la superficie del plástico, favoreciendo su rápida volatilización. Esto se conoce como exudación y se da cuando se añade una concentración mayor a la que el polietileno de baja densidad puede captar. Además, su rápida volatilización se le puede atribuir a que esta molécula solo posee aminas terciarias por lo que se vería limitado su entrecruzamiento con la resina epoxi GE-60.

En el caso de la zeolita la diferencia entre el primer mes y el segundo es mínima, con un valor aproximado de 0,003. Por otro lado, la muestra Mezcla tiene un descenso a 0.9229 y luego un aumento a 0.9527, mientras que la Nanoarcilla aumenta a 1.0203 y luego disminuye a 0.9541. Ambos casos pudieron deberse a un error de medición ya que el grosor del film no es igual en toda su superficie.

3.2.3 Cromatografía de gases

Tabla 3.1 Análisis cuantitativo de la muestra de Ajo y resina GE-60 en el cromatograma en el tiempo 0 y 24 horas

| Muestra | Tiempo (h) | Especie extraída | Área (U.A) | Área prom. (U.A) | Conc. (%) | Conc. Prom. (%) |
|---------|------------|------------------|------------|------------------|-----------|-----------------|
| Ajo | 0 | Ajo 1 | 6888211 | 4177915 | 0,217 | 0,1226 |
| | | Ajo 2 | 5352266 | | 0,167 | |
| | | Ajo 3 | 1338063 | | 0,000 | |
| | | Ajo 4 | 1515455 | | 0,116 | |
| | | Ajo 5 | 5795580 | | 0,113 | |
| | 24 | Ajo 1 | 886208 | 1551455 | 0,056 | 0,0672 |
| | | Ajo 2 | 4211219 | | 0,132 | |
| | | Ajo 3 | 124244 | | 0,00 | |
| | | Ajo 4 | 117171 | | 0,091 | |
| | | Ajo 5 | 2418433 | | 0,057 | |

Tabla 3.2 Análisis cuantitativo de la muestra de Mezcla y resina GE-60 en el cromatograma en el tiempo 0 y 24 horas

| Muestra | Tiempo (h) | Especie extraída | | Área (U.A) | Área prom. (U.A) | Conc. (%) | Conc. Prom. (%) |
|------------|------------|------------------|------------|------------|------------------|-----------|-----------------|
| Mezcla | 0 | Ajo | Ajo 1 | 2874223 | 5505151,6 | 0,109 | 0,1314 |
| | | | Ajo 2 | 3403092 | | 0,107 | |
| | | | Ajo 3 | 1241373 | | 0,000 | |
| | | | Ajo 4 | 3951214 | | 0,159 | |
| | | | Ajo 5 | 16055856 | | 0,282 | |
| | | Ají | Ají 1 | 22963261 | 24072233,5 | 0,067 | 0,0850 |
| | | | Ají 2 | 25181206 | | 0,103 | |
| | | Pimienta | Pimienta 1 | 1491707 | 2240795,5 | 0,014 | 0,1425 |
| | | | Pimienta 2 | 393948 | | 0,106 | |
| | | | Pimienta 3 | 5142407 | | 0,311 | |
| | | | Pimienta 4 | 738505 | | 0,071 | |
| | | | Pimienta 5 | 5011569 | | 0,150 | |
| | | | Pimienta 6 | 1322054 | | 0,194 | |
| | | | Pimienta 7 | 1585379 | | 0,153 | |
| | 24 | Ajo | Ajo 1 | 727639 | 761436 | 0,024 | 0,0418 |
| | | | Ajo 2 | 94193 | | 0,000 | |
| | | | Ajo 3 | 90823 | | 0,090 | |
| | | | Ajo 4 | 2133089 | | 0,053 | |
| | | Ají | Ají 1 | 27185467 | 24107945 | 0,087 | 0,0865 |
| | | | Ají 2 | 21030423 | | 0,086 | |
| | | Pimienta | Pimienta 1 | 325096 | 5236836,9 | 0,000 | 0,2706 |
| Pimienta 2 | | | 1965164 | 0,152 | | | |
| Pimienta 3 | | | 20724408 | 1,009 | | | |
| Pimienta 4 | | | 2002107 | 0,122 | | | |
| Pimienta 5 | | | 6636808 | 0,184 | | | |
| Pimienta 6 | 2769272 | | 0,248 | | | | |

| | | | | | | | |
|--|--|--|------------|---------|--|-------|--|
| | | | Pimienta 7 | 2235003 | | 0,180 | |
|--|--|--|------------|---------|--|-------|--|

Tabla 3.3 Análisis cuantitativo de la muestra de Nanoarcilla y resina GE-60 en el cromatograma en el tiempo 0 y 24 horas

| Muestra | Tiempo (h) | Especie extraída | | Área (U.A) | Área prom. (U.A) | Conc. (%) | Conc. Prom. (%) | |
|-------------|------------|------------------|------------|------------|------------------|-----------|-----------------|--------|
| Nanoarcilla | 0 | Ajo | Ajo 1 | 1477388 | 8608565,4 | 0,072 | 0,1766 | |
| | | | Ajo 2 | 2455339 | | 0,078 | | |
| | | | Ajo 3 | 1172483 | | 0,000 | | |
| | | | Ajo 4 | 2866337 | | 0,140 | | |
| | | | Ajo 5 | 35071280 | | 0,594 | | |
| | | Ají | Ají 1 | 19463144 | 20455146,5 | 0,051 | 0,0695 | |
| | | | Ají 2 | 21447149 | | 0,088 | | |
| | | Pimienta | Pimienta 1 | 1624707 | 5262716,1 | 0,017 | 0,2446 | |
| | | | Pimienta 2 | 568899 | | 0,111 | | |
| | | | Pimienta 3 | 3129130 | | 0,221 | | |
| | | | Pimienta 4 | 1824084 | | 0,115 | | |
| | | | Pimienta 5 | 10842460 | | 0,270 | | |
| | | | Pimienta 6 | 5633793 | | 0,354 | | |
| | | | Pimienta 7 | 13215940 | | 0,623 | | |
| | | 24 | Ajo | Ajo 1 | 250670 | 1585938,3 | 0,010 | 0,0527 |
| | | | | Ajo 2 | 365213 | | 0,000 | |

| | | | | | | | |
|--|--|----------|------------|----------|------------|-------|--------|
| | | | Ajo 3 | 224569 | | 0,093 | |
| | | | Ajo 4 | 5503301 | | 0,108 | |
| | | Ají | Ají 1 | 36766113 | 27394187,5 | 0,131 | 0,1025 |
| | | | Ají 2 | 18022262 | | 0,074 | |
| | | Pimienta | Pimienta 1 | 441738 | 4662786,6 | 0,000 | 0,243 |
| | | | Pimienta 2 | 816870 | | 0,118 | |
| | | | Pimienta 3 | 2091563 | | 0,174 | |
| | | | Pimienta 4 | 1381308 | | 0,097 | |
| | | | Pimienta 5 | 3575612 | | 0,120 | |
| | | | Pimienta 6 | 7868447 | | 0,437 | |
| | | | Pimienta 7 | 16463968 | | 0,754 | |

En la elaboración de muestras para la caracterización de gases hubo una contaminación en la etapa de extrusión debido a los aceites con que se engrasaban los engranajes del equipo. Esto se pudo apreciar en las gráficas de: Ají, Pimienta, Mezcla (blanco) y Zeolita, ya que existían picos en el rango de 11 a 15 minutos aproximadamente, que eran característicos de hidrocarburos. En consecuencia, el cálculo del área bajo la curva del Ají y Pimienta en cada una de las muestras mencionadas anteriormente, se veía afectado por una sobreposición en donde la lectura de la concentración era errónea.

De las tablas 3.1, 3.2 y 3.3, la muestra que presenta una menor pérdida de especies volátiles es Nanoarcilla, con una disminución del 2% de su área. El aceite orgánico que mayor volatilización presenta es el Ajo con un 70% menos en su concentración, en un

periodo de 24 horas. Por otro lado, Pimienta se mantiene casi invariable a través del tiempo con un valor de 0,65%.

Al comparar las caracterizaciones de cromatografía de gases y pesaje monitoreando su volatilización durante 24 horas, Nanoarcilla ofrece mejores resultados ya que la pérdida de peso que tiene en este periodo de tiempo es del 0,06% por encima de Mezcla con 0,79%. Ajo con 0,86%. La funcionalización química del aceite orgánico, nanoarcilla y la resina seleccionada, favoreció el equilibrio de la reacción, donde las capas tetrahedrales de silicato, característicos del modelo C20A, se entrecruzaron en forma de sándwich con la matriz polimérica. En este contexto, la incorporación de la nanoarcilla al LDPE, en una concentración suficiente, permitió disminuir la volatilización haciéndola la mejor muestra en esta caracterización. Es así como, el mejoramiento de las propiedades de la película de polietileno de baja densidad depende de los atributos de la matriz, de su concentración y la interacción que hay entre ellas. En cromatografía de gases, Ajo presenta una disminución de su área del 65%, muy por encima de Mezcla y Nanoarcilla, con valores de 5% y 2%, respectivamente.

De acuerdo a los análisis de FTIR rango MIR realizados durante 2 meses, la mezcla que mejor resultados presentó entre Ajo, Mezcla y Nanoarcilla, fue ésta última, con una disminución de su área del 4,59%. Para la caracterización de pesaje, realizada en el mismo periodo de tiempo, tan solo el 0,08% de su peso se volatilizó de la película en el caso de Ajo, mientras que para Nanoarcilla y Mezcla fue de 0,21% y 1,27%, respectivamente.

Cabe destacar que, para las pruebas de FTIR de la muestra Zeolita la concentración del aceite tuvo una disminución de 4,17% manteniéndose constante durante los 2 meses de medición. La zeolita por tener una estructura microporosa ofrece excelentes propiedades de adsorción de esta manera atrapa los vapores volátiles del aceite en su red cristalina. Conforme el vapor se acerca a la superficie, existe un potencial de adsorción que provoca el acercamiento entre los sistemas, finalizando en el momento que se acorta la distancia y las fuerzas de repulsión aparecen debido a los electrones libres que el absorbente y absorbato poseen.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

A través de las pruebas de las pruebas de caracterización, la muestra que ofreció las mejores propiedades físico químicas en pesticidas orgánicos impregnados en una película de polietileno de baja densidad fue la mezcla que contenía: nanoarcilla C20A, resina epoxi y el repelente orgánico. Para FTIR rango MIR ($400-4500\text{ cm}^{-1}$) hubo una disminución del 0,58% del área bajo la curva del aceite orgánico en 24 horas en el horno y 4,59% en dos meses al ambiente, esto significa que la cantidad de vapores volátiles fue mínima en este periodo de tiempo. En la prueba de pesaje de films, alcanzó un 0,21% de disminución en su peso y para cromatografía de gases obtuvo el menor diferencial de áreas frente a Ajo y Mezcla, cuando se la evaluó en el tiempo 0 y 24 horas, con tan solo 0,06% de diferencia.

Al realizar el análisis cuantitativo del área bajo la curva normalizada de las gráficas de FTIR en rango NIR ($4000-7500\text{ cm}^{-1}$), para la elección de la resina epóxica, se concluyó que la GE-60 ofreció mejores propiedades de entrecruzamiento del grupo epoxi y el grupo funcional amina perteneciente a cada uno de los aceites orgánicos estudiados en este proyecto. Para el curado de la resina seleccionada con Pimienta, por un periodo de 4 horas, la disminución del área fue de 22,34%, con Ají fue 26,56% de y con Ajo fue de 16,11%.

El uso de resinas epóxicas en aceites orgánicos permitió la disminución de la rápida volatilización de los vapores en la película de polietileno de baja densidad, esto se debe al entrecruzamiento de los grupos funcionales epoxi y amina los que le permitieron un aumento del peso molecular y adherirse así al plástico por un periodo más largo de tiempo. Por medio de la prueba de FTIR rango MIR ($400-4500\text{ cm}^{-1}$) se monitoreó por 2 meses la volatilización de los aceites orgánicos mensualmente, y al comparar la mezcla que tenía resina GE-60 frente a la que no

tenía, el pico que se encuentra aproximadamente por 1748 cm^{-1} , que muestra la presencia de aceite en la película por medio de un enlace doble C-O, presentó una disminución de su área normalizada de 4,63% para Mezcla y 5,34% para Mezcla (blanco).

A través del curado de la resina epoxi seleccionada junto con la nanoarcilla, fue llevada a cabo la intercalación de este compuesto con la matriz polimérica, disminuyendo la volatilización del aceite orgánico en la película de LDPE. Es así como, la concentración de la nanoarcilla incorporada como nanorelleno en la matriz polimérica permite una interfaz más alta para que el vapor volátil quede atrapado en la muestra, mejorando las propiedades del polímero. Por otro lado, la estructura microporosa que posee la zeolita permite retener los aceites orgánicos que se volatilizan a través un potencial de adsorción que provoca el acercamiento entre los sistemas para su posterior encapsulamiento en el sólido.

4.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda limpiar previamente los tornillos y el engranaje en la máquina de extrusión para evitar contaminación en la mezcla y posteriores errores de caracterización al realizar las pruebas de cromatografía de gases, evitando así la presencia de picos pertenecientes a hidrocarburos que dificultan la integración de las curvas en el cromatograma.

Para la prueba de caracterización de FTIR en los films, se sugiere analizar en rango NIR ($4000\text{-}7500\text{ cm}^{-1}$), porque existe un pico característico del grupo epoxi en 4530 cm^{-1} que nos permitiría cuantificar la presencia de la resina epoxi en la muestra a través del tiempo.

Se sugiere realizar pruebas de estabilidad de los aceites orgánicos con el fin de obtener información de sus grupos funcionales aminos para conocer las características físico químicas que tienen al ser expuestas a diferentes condiciones ambientales como: temperatura, humedad, entre otras. De esta

manera las condiciones de envase y almacenamiento serán las adecuadas para su conservación.

Para el curado del aceite orgánico con las resinas preseleccionadas, se recomienda un periodo de tiempo más extenso para favorecer el entrecruzamiento de sus grupos funcionales epoxi y amina.

Se recomienda realizar el escalado de la muestra que contiene nanoarcilla, resina GE-60 y el repelente orgánico para luego realizar una estimación de costos y análisis económico, y evaluar su aplicabilidad a nivel industrial en un futuro.

BIBLIOGRAFÍA

- Arriola Marquez, M., & Rojas Pomalima, P. (2017). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOARCILLAS A PARTIR DE MONTMORILLONITA UTILIZANDO SALES DE AMONIO*.
- Bedmar, F. (2017). Informe especial plaguicidas agrícolas. *The Journal of Agricultural Science*, 21(doi:10.1017/S0021859605005708.), 10.
- Besednjak Dietrich, A. (2005). Resinas Epoxi. In *Materiales Compuestos: procesos de fabricación de embarcaciones* (pp. 31–32).
- Billmeyer, F. (2004). Resinas termoestables. In *Ciencia de los Polímeros* (p. 82).
- Bordones, A., De Gracia, N., Díaz, D., Rodríguez, R., & Chen, A. (2018). Comparación de la efectividad en la protección de cultivos de tomates con insecticidas orgánicos a base de: ajo (*allium sativum*) y Nim (*azadirachta indica*). *Revista de Iniciación Científica*, 4, 40. <https://doi.org/10.33412/rev-ric.v4.0.1817>
- Cabrera Verdezoto, R. P., Morán Morán, J. J., Mora Velasquez, B. J., Molina Triviño, H. M., Moncayo Carreño, O. F., Díaz Ocampo, E., Meza Bone, G. A., & Cabrera Verdesoto, C. A. (2016). Evaluación de dos insecticidas naturales y un químico en el control de plagas en el cultivo de frejol en el litoral ecuatoriano. *Idesia*, 34(5), 28. <https://doi.org/10.4067/S0718-34292016005000025>
- Cedeño Mielles, D. (2013). *PROTECCIÓN DEL RACIMO DE PLÁTANO (Musa spp) CON DIFERENTES NÚMEROS DE CORBATINES EN LA VARIEDAD BARRAGANETE*. 10.
- Cursi, A. (2006). Zeolites and their Application in the Decontamination of Mine Wastewater. *Scielo*, 111–112. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642006000600017>
- Farrás, J. (2000). Polimerización de crecimiento por etapas. In *Química Orgánica: Estructura y Reactividad* (p. 1283).
- Francisco, P., Cardoso, D. A., Pedro, P., Júnior, S., Vicente, P., & Queiroga, D. P. (2014). Eficiencia de extractos vegetales como insecticida sobre *Sitophilus zeamais* en granos de maíz almacenados. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 23(2), 57–62.
- Lagarón, J. M. (2008). *NUEVOS NANOCOMPUESTOS DE PBT CON SEPIOLITAS MODIFICADAS*. 129.

- López, F., & Feijoo, C. (2019). *Caracterización físico-química y mineralógica de zeolitas naturales comerciales del Ecuador Physical-chemical and mineralogical characterization of commercial natural zeolite of Ecuador GEO Latitud de Estudio 2 . 3 . Prueba Térmica más Difracción de Rayos*. 22–28.
- Ministerio de Comercio Exterior del Ecuador. (2017). Informe Sector Bananero Ecuatoriano. *Ministerio de Comercio Exterior*, 53(9), 1689–1699. <https://www.produccion.gob.ec/wp-content/uploads/2019/06/Informe-sector-bananero-español-04dic17.pdf>
- Pérez, C. A. (2018, March). *Liberación controlada: los plásticos en la agricultura*. 1. <https://www.pt-mexico.com/articulos/liberación-controlada-los-plsticos-en-la-agricultura>
- Price Masalias, J. (2010). Biopreparados para el manejo sostenible de plagas y enfermedades en la agricultura urbana y periurbana. *Ipes/Fao*, 24.
- Riofrio Salcedo, J. (2007). *EFFECTO REPELENTE DE COBARTINES DE YUTE IMPREGNADOS CON ACEITE DE NIM (Azadiractzta indica) SOBRE LOS INSECTOS PLAGA DEL RACIMO EN BANANO, MARCELINO MARIDUEÑA, GUAYAS*. 17.
- Rojas, F. (2019). *Nanoarcillas: La arcilla más preciada*. Argentina Investiga.
- Tarqui Velasquez, J. C. (2007). *EFFECTO DE TRES BIOPLAGUICIDAS PARA EL CONTROL DEL PULGON (Aphis sp.) EN EL CULTIVO DE LECHUGA EN AMBIENTES PROTEGIDOS EN LA CIUDAD DE EL ALTO*. 4.
- Torres Robles, R. J. (2015). *Evaluaciòn de la toxicidad del extracto botanico de ajo para el control del caracol manzano pomácea canaliculata I*. 11.
- Vicepresidencia de la República del Ecuador. (2016). *ECUADOR FIRMA ACUERDO COMERCIAL CON LA UNIÓN EUROPEA*. <https://www.vicepresidencia.gob.ec/ecuador-firma-acuerdo-comercial-con-la-union-europea/>
- Villanueva, V. A., Añazco Correa, C. D., & Bonisoli, L. (2020). Introducción de marca de banano orgánico en el mercado ecuatoriano. *INNOVA Research Journal*, 5(1), 169. <https://doi.org/10.33890/innova.v5.n1.2020.1150>
- Villón, J. (2021, February). Santa Elena apuesta por el banano orgánico. *El Universo*.
- Zenner de Polanía, I., & Peña Baracaldo, F. (2013). Plásticos en la agricultura: beneficio

y costo ambiental: una revisión. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*,
16(1). <https://doi.org/10.31910/rudca.v16.n1.2013.868>

APÉNDICE

APÉNDICE A. ANÁLISIS DE FTIR RANGO NIR DE LA RESINA EPOXI GE-60 CON LOS ACEITES AJO, AJÍ Y PIMIENTA

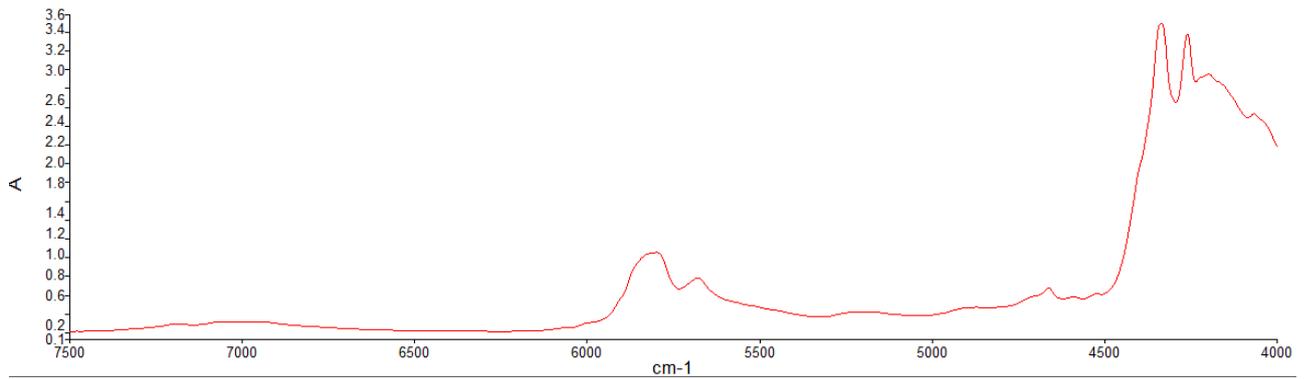


Figura A1. Resina GE-60 con aceite ají a las 4 horas

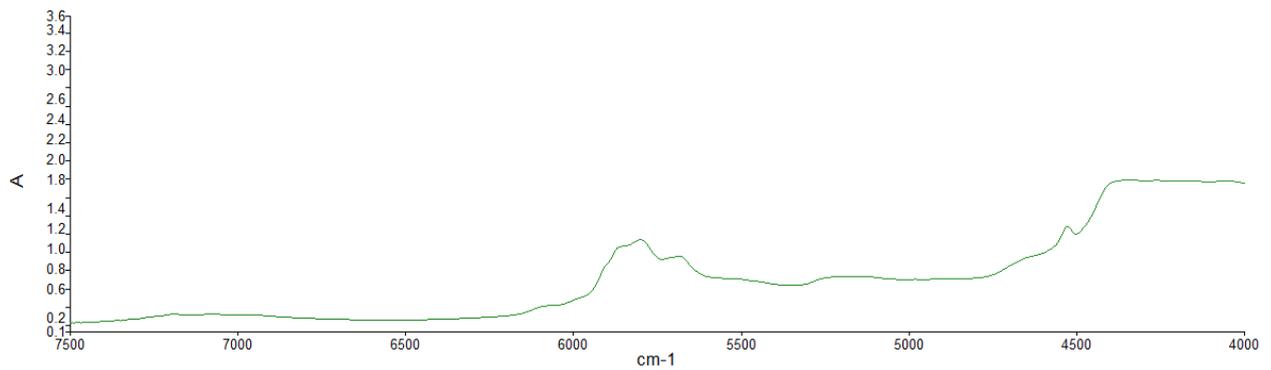


Figura A2. Resina GE-60 con aceite pimienta a las 4 horas

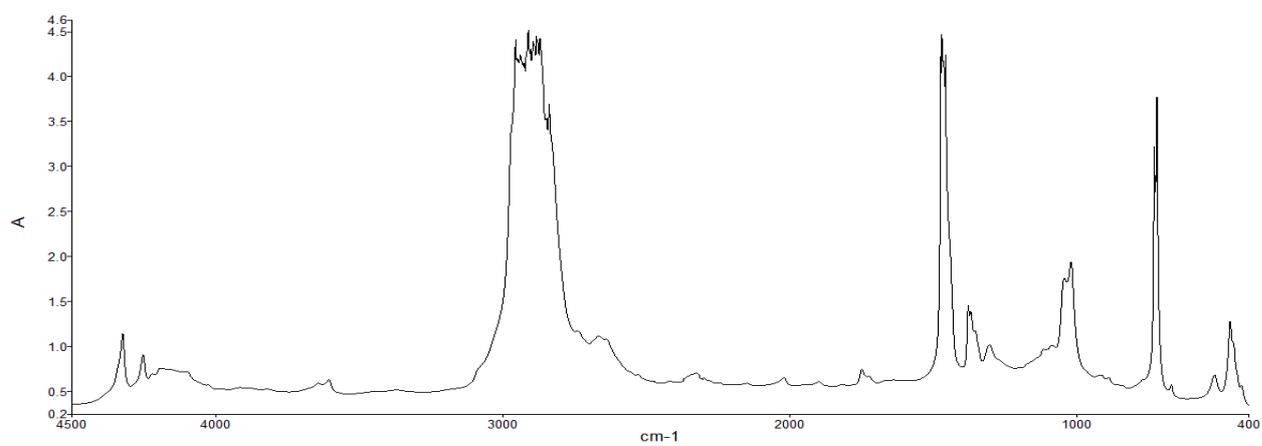


Figura A3. Resina GE-60 con aceite ajo a las 4 horas

APÉNDICE B. ANÁLISIS DE FTIR RANGO MIR DURANTE DOS MESES DE LA MUESTRA NANOARCILLA

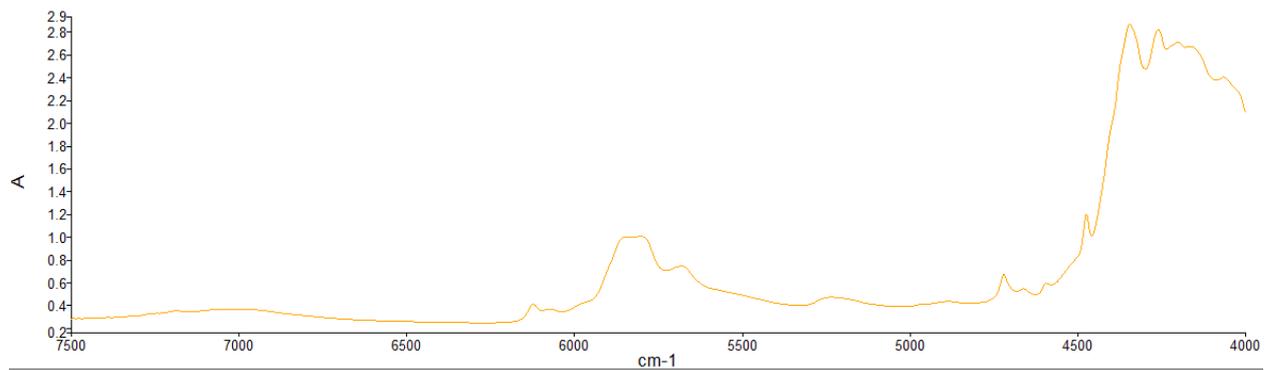


Figura B1. FTIR rango MIR de muestra Nanoarcilla al ambiente en tiempo 0 horas

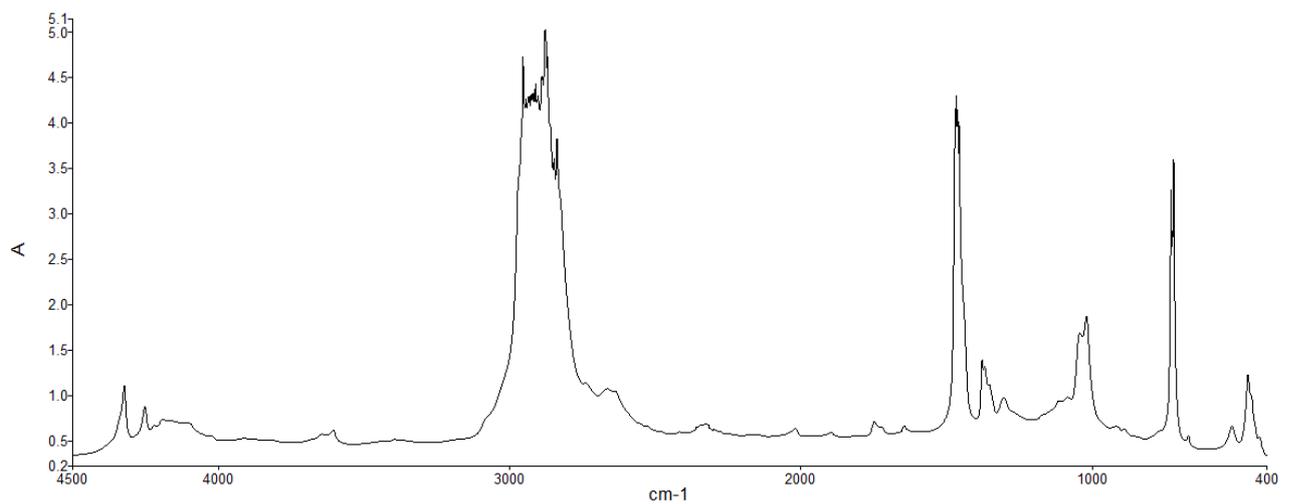


Figura B2. FTIR rango MIR de muestra Nanoarcilla al ambiente el primer mes

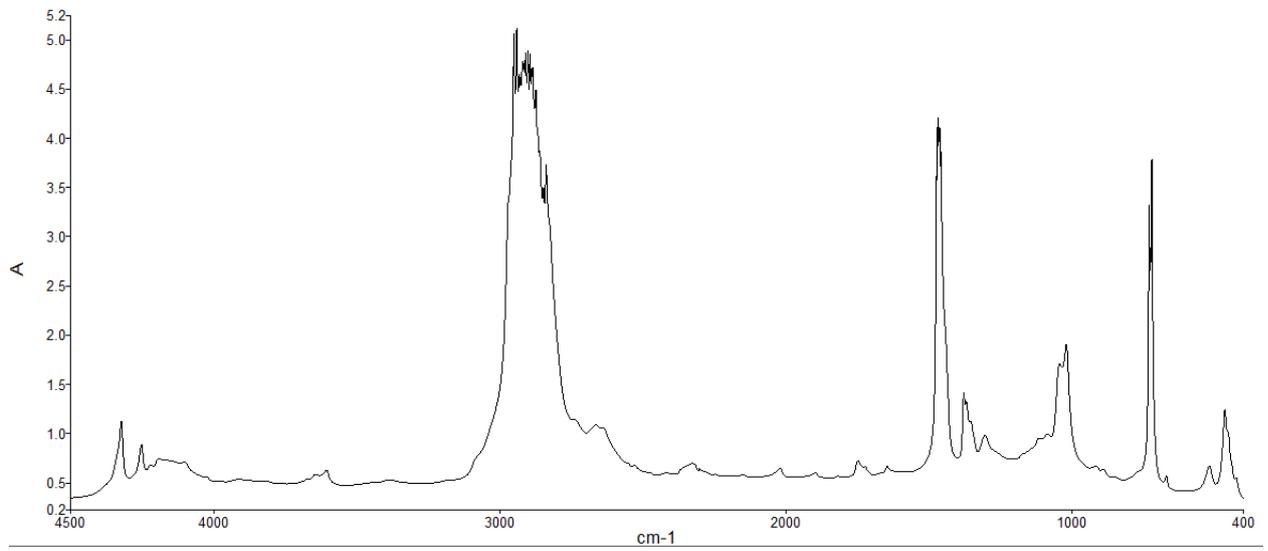


Figura B3. FTIR rango MIR de muestra Nanoarcilla al ambiente el segundo mes

APÉNDICE C. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES DE NANOARCILLA, MEZCLA Y AJO

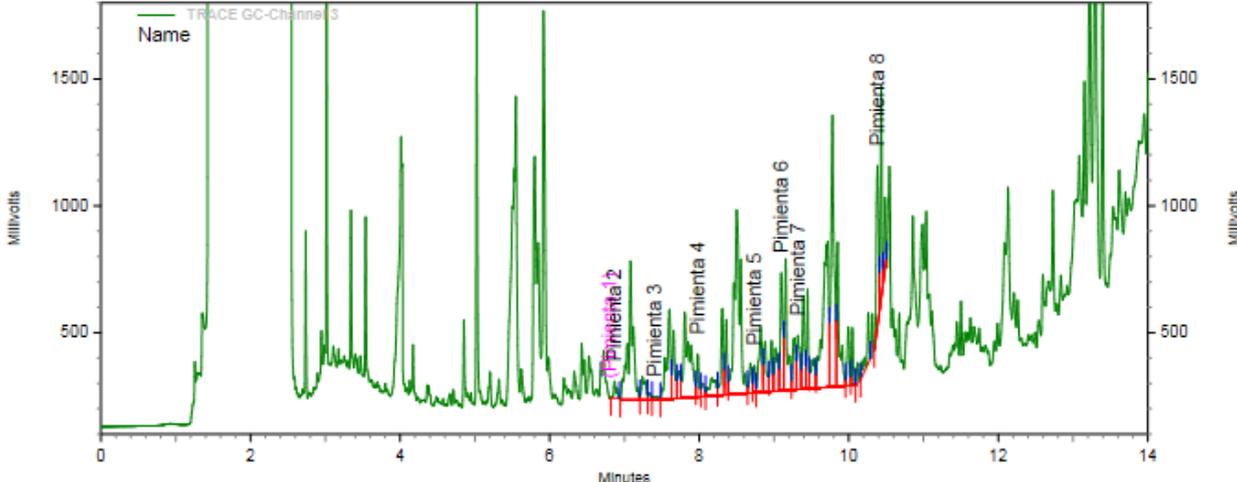


Figura C1. Pimienta en Nanoarcilla en tiempo 0 horas

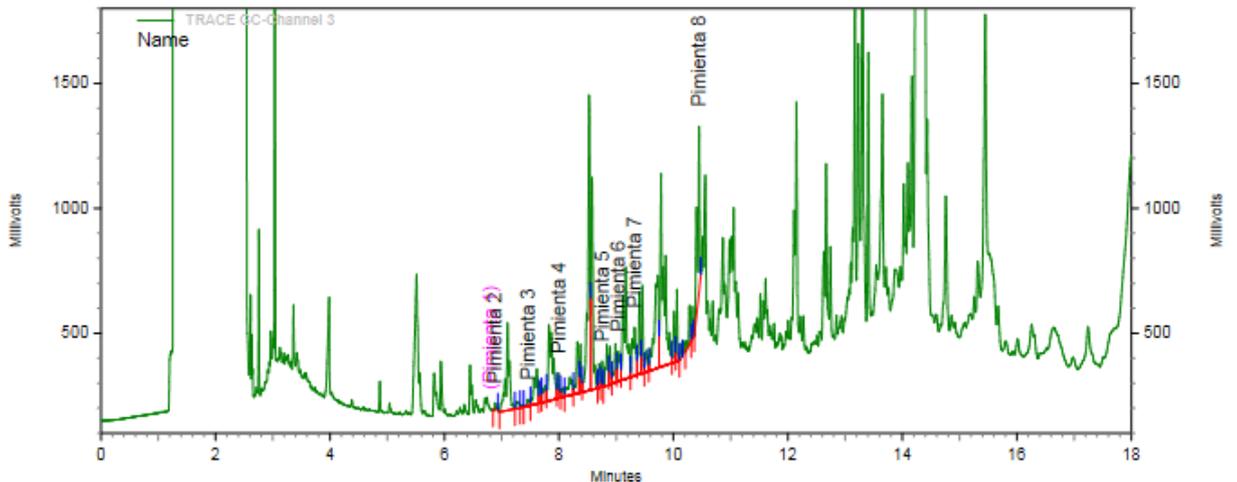


Figura C2. Pimienta en Nanoarcilla 24 horas

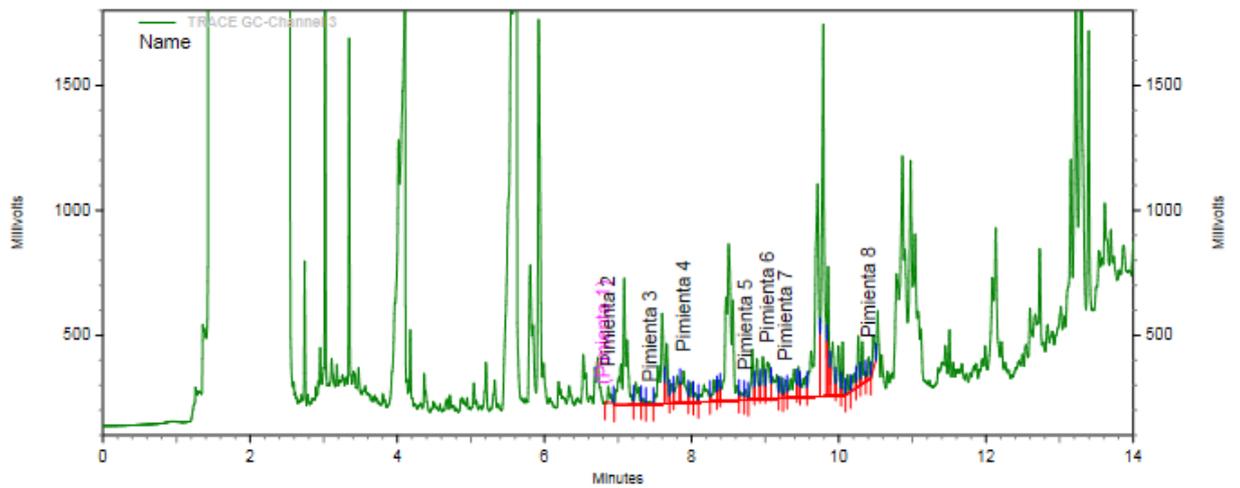


Figura C3. Pimienta en mezcla tiempo 0 horas

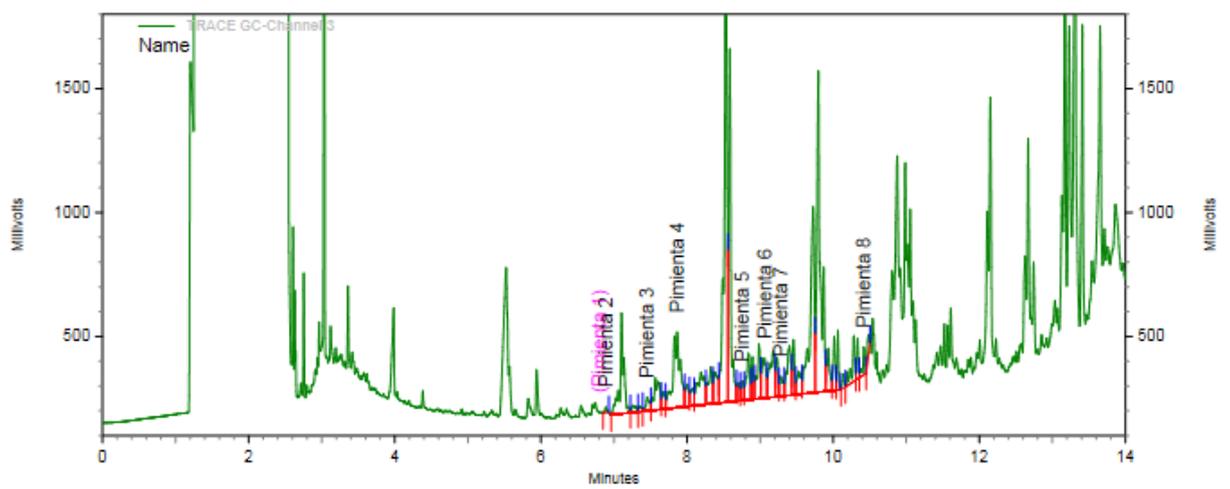


Figura C4. Pimienta en mezcla tiempo 24 horas

R

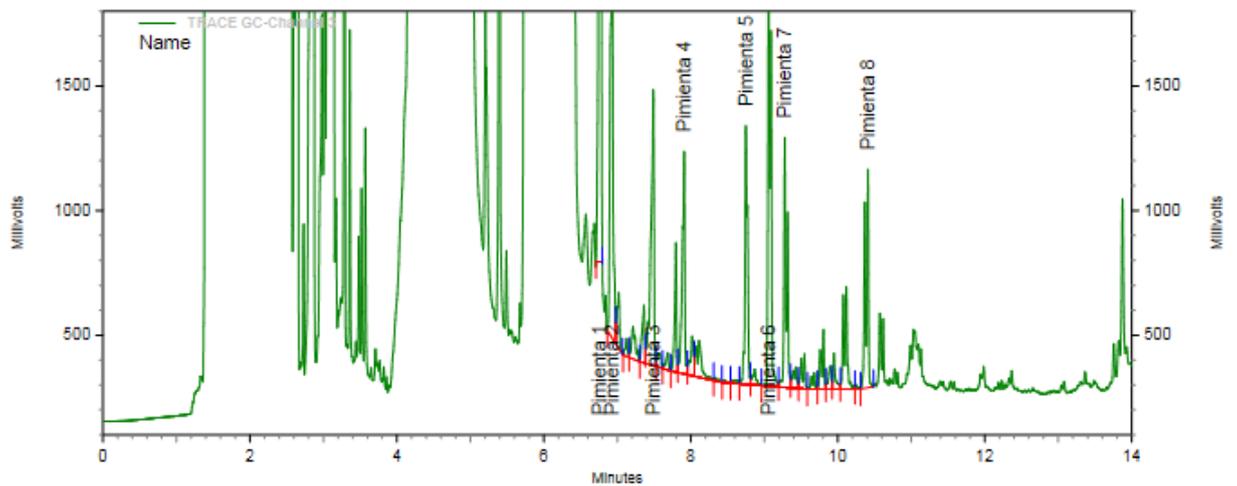


Figura C5. Cromatógrafo de muestra estándar Pimienta 1%

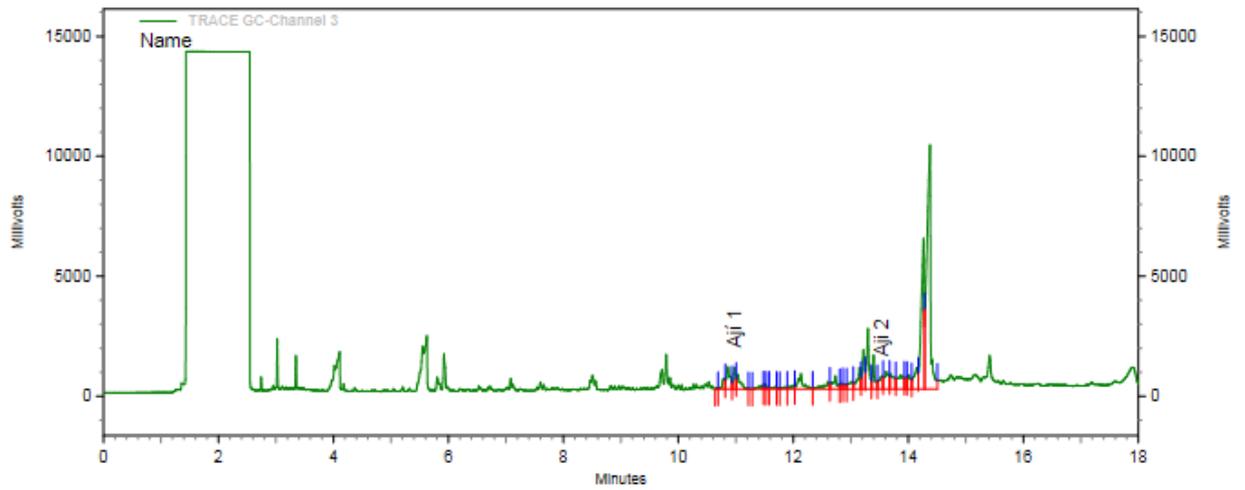


Figura C6. Ají en Mezcla 0 horas

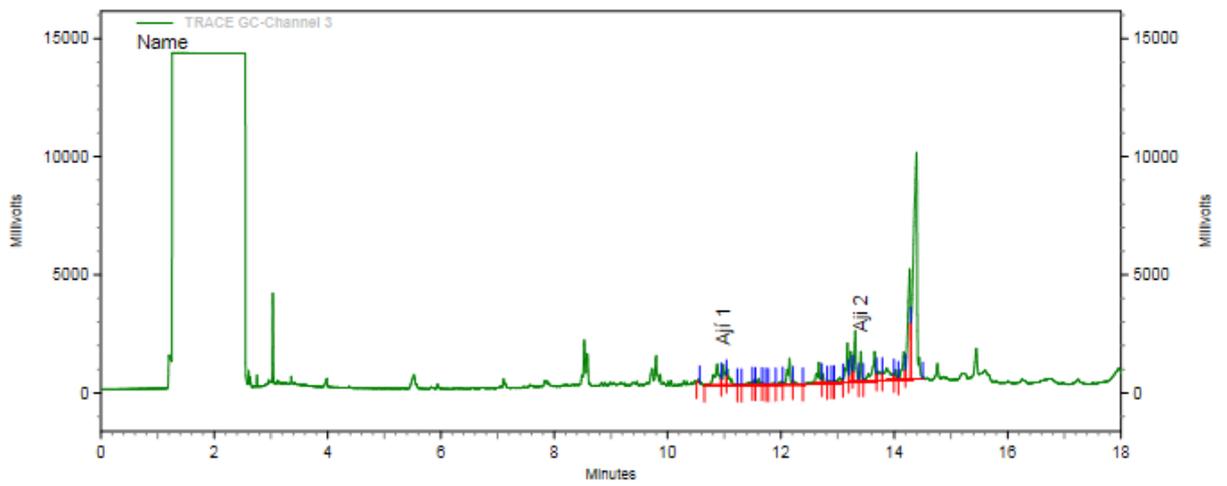


Figura C7. Ají en Mezcla 24 horas

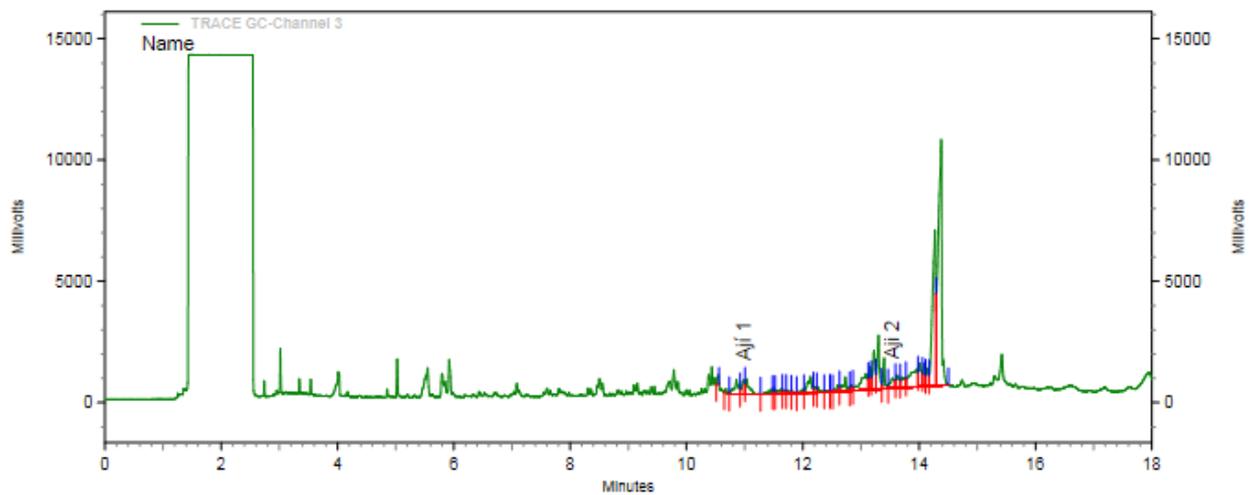


Figura C8. Ají en Nanoarcilla en tiempo 0 horas

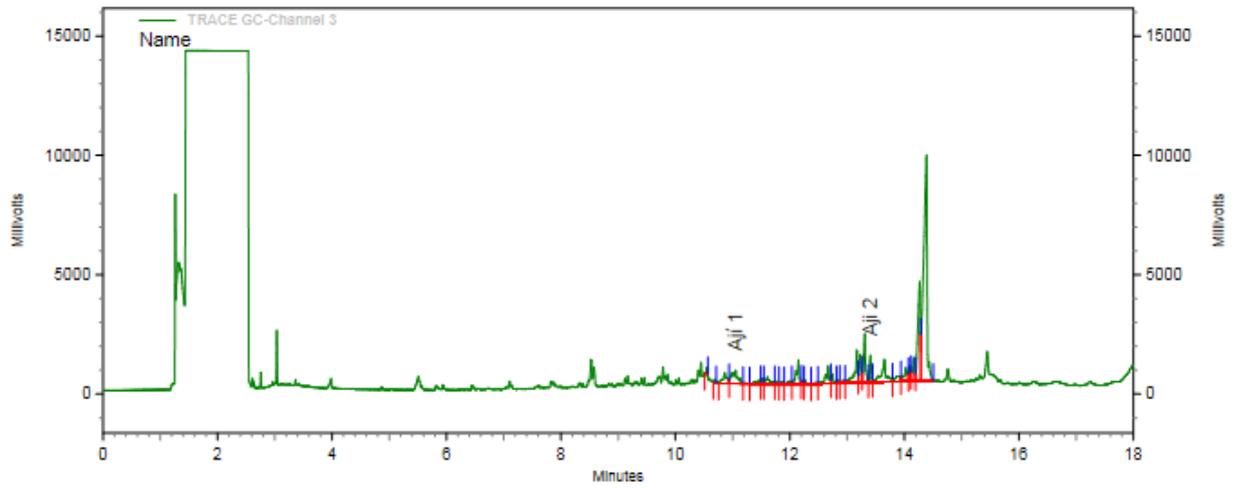


Figura C9. Aji en Nanoarcilla en tiempo 24 horas

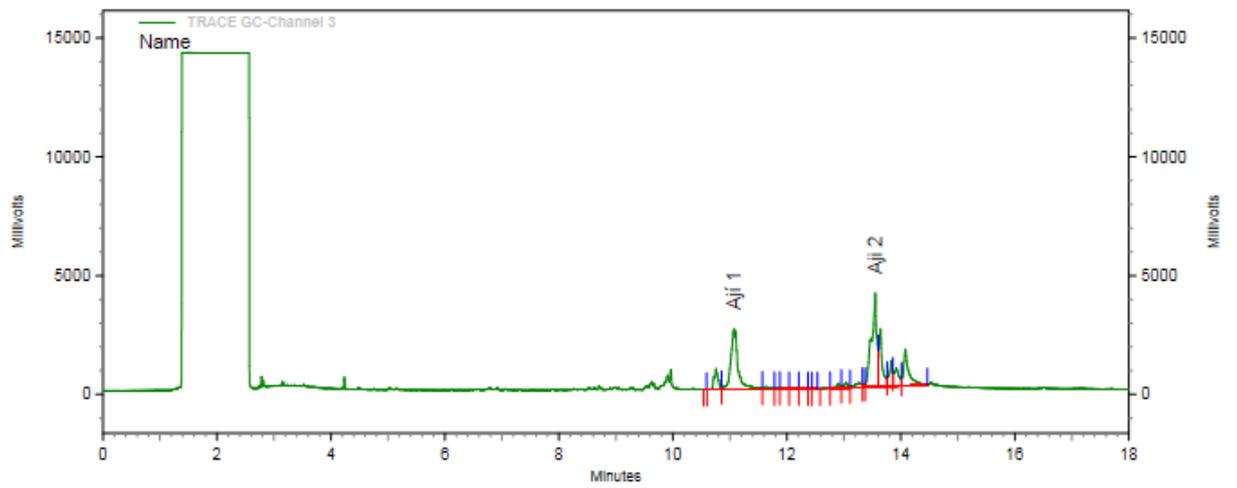


Figura C10. Cromatograma de muestra estándar aji 1%

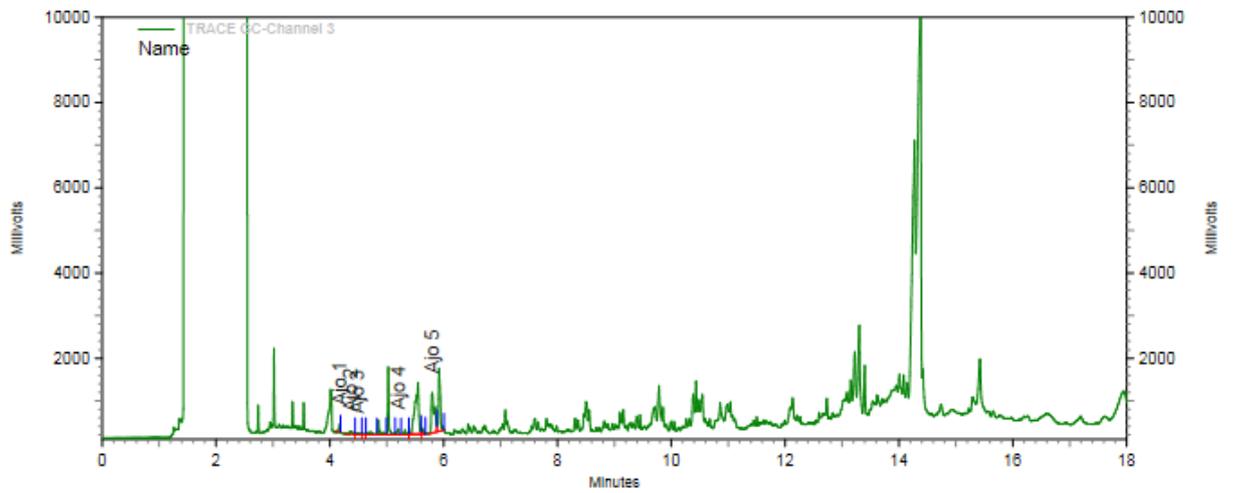


Figura C11. Ajo en muestra Nanoarcilla tiempo 0 horas

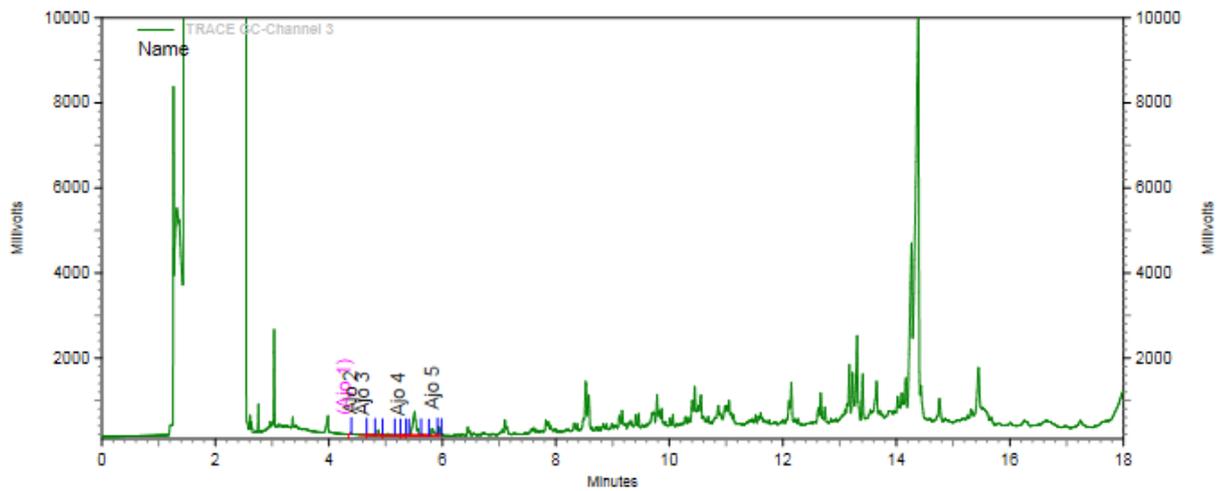


Figura C12. Ajo en muestra Nanoarcilla tiempo 24 horas

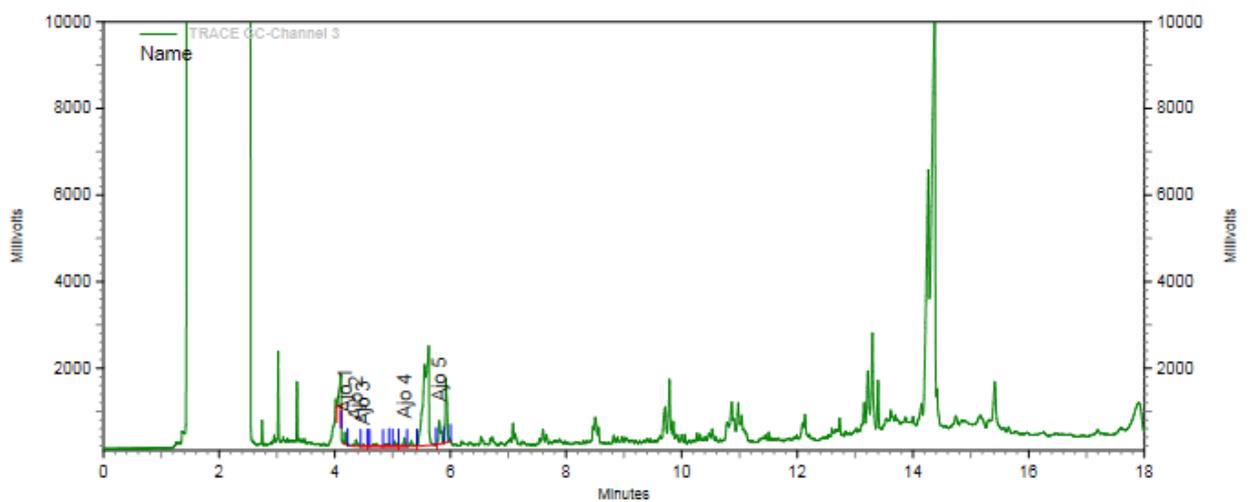


Figura C13. Ajo en Mezcla tiempo 0 horas

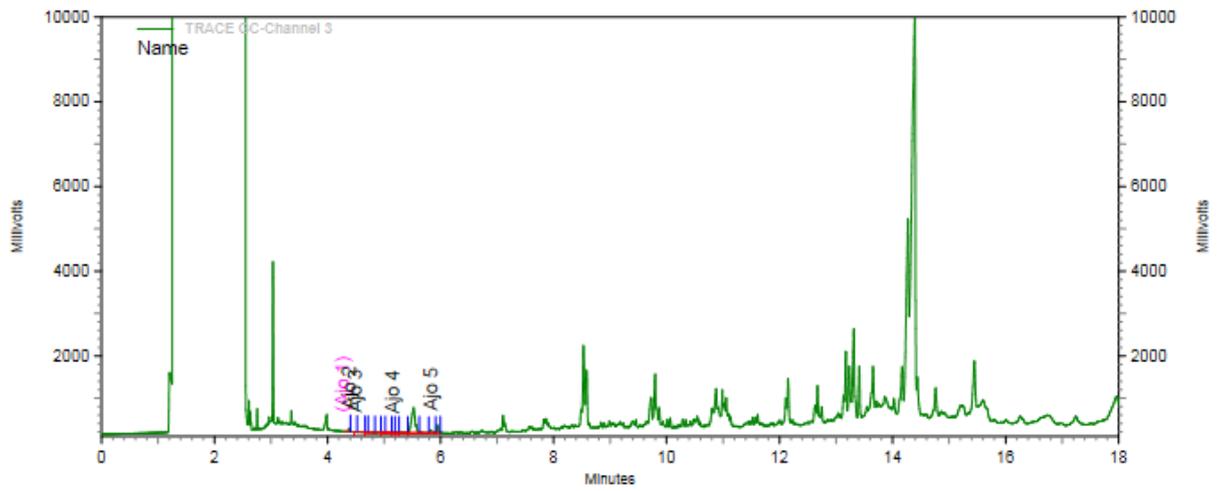


Figura C14. Ajo en Mezcla tiempo 24 horas

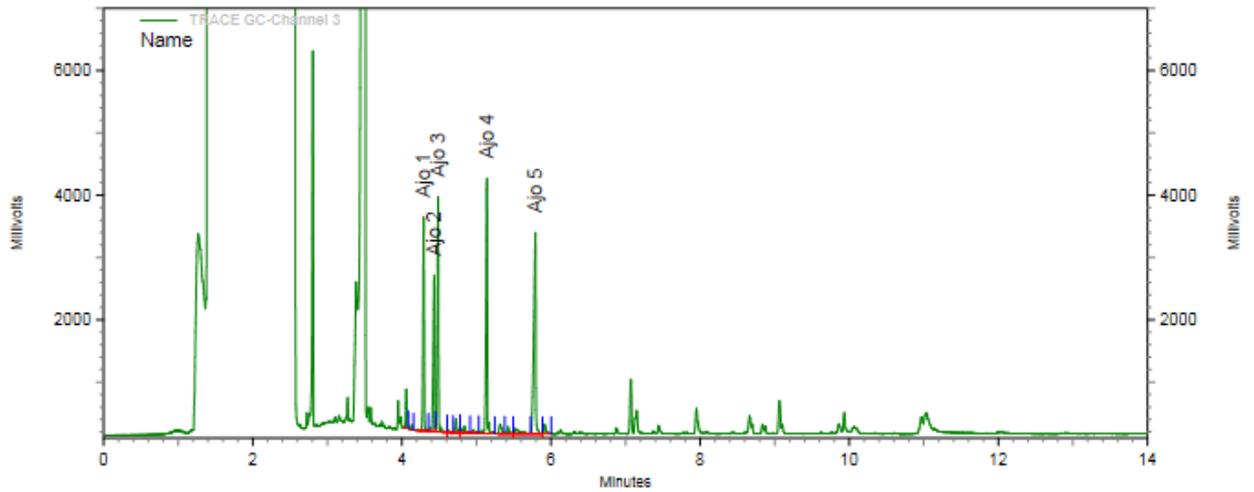


Figura C15. Cromatograma de muestra estándar Ajo 1%