

ENSAYO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL POLIETILENO GRIS HUMO RECICLADO FRENTE AL POLIETILENO VIRGEN COMO ACOLCHADO PLÁSTICO EN CULTIVO DE TOMATE DE INDUSTRIA

FERNANDO VILLA GIL
JOSÉ A. SASOT BAYONA

Centro de Técnicas Agrarias. D.G.A.

CRISTINA NERÍN DE LA PUERTA
RAMÓN BATLLE ALMORÍN

Departamento de Química Analítica
Universidad de Zaragoza

RESUMEN

En la primavera de 1996 se solicita nuestra colaboración para la realización de una experiencia conjuntamente con el Departamento de Química Analítica del Centro Politécnico Superior (Escuela de Ingenieros Industriales) de la Universidad de Zaragoza, consistente en estudiar si los agroquímicos o sus metabolitos, que se encuentran en el plástico reciclado, son capaces de contaminar los frutos de tomate de industria en las condiciones de cultivo acolchado.

Tras solicitar la fabricación de un film a Egmasa, empresa sevillana que hizo el reciclado del plástico, se hizo el consiguiente acolchado, y en el momento de la cosecha se tomaron muestras y analizaron frutos que estaban en contacto con el plástico y otros (los de segunda y tercera floración) que no lo estaban; tras los análisis pertinentes, no se detectaron trazos cuantificables de los productos bajo estudio.

INTRODUCCION

En la Comunidad Económica Europea (CEE) se utilizan alrededor de 1,2 millones de toneladas de plásticos para usos agrícolas, de los cuales un 9% se consume en España

(*Plastics recovery in perspective. Summary document*, PWMI/Sema, 1989/90). Refiriéndonos a láminas de plástico para uso agrícola, el consumo en la CEE se puede estimar en unas 350.000 toneladas anuales, participando España con un 16% (*Los plásticos en España. Hechos y cifras*, ANAIP, 1992).

De los diferentes tipos de plástico que se utilizan en los cultivos forzados y de abrigo, es el procedente de los acolchados de algodón (polietileno lineal de baja densidad, LDPE) el que presenta un mayor interés para el reciclaje. El reducido tiempo de permanencia de las láminas de plástico en el campo, no superior a dos meses, implica una óptima calidad en este material, frente, por ejemplo, a los plásticos de acolchado de fresón y de invernadero, que sufren un mayor deterioro como consecuencia de tiempos de utilización y exposición más prolongados.

El sistema de recogida, en el que participan 32 municipios de Andalucía occidental, se articula en torno a una red de 84 centros de recogida y recepción provisional, donde los agricultores depositan los plásticos inservibles hasta su traslado a la planta recicladora de Los Palacios.

La red se distribuye entre las comarcas de Huelva, Córdoba, Sevilla y Cádiz. El volumen de plástico se ha incrementado desde las primeras 500 toneladas recogidas en 1990, pasando a 7.000 toneladas en 1991 y a 9.500 en 1992.

La tenacidad de los filmes utilizados en el acolchado del algodón, así como el barro adherido al plástico (30-40% en peso) han determinado las fases de triturado y lavado en la planta de reciclado. Además hay que tener en cuenta que la tierra en el área de cultivo del algodón tiene alrededor de un 3% de hierro, que es un conocido degradante del polietileno, plástico utilizado en estos filmes.

La planta de reciclado comprende las operaciones de triturado, lavado, secado y granado. El ciclo de recuperación comienza con la introducción del film, suelto o embalado, mediante una cinta transportadora a un desgarrador que reduce el material a trozos. El desgarrador actúa a baja velocidad para prevenir la formación de polvo y un desgaste excesivo.

El material desgarrado cae sobre una cinta transportadora que lo introduce en una centrifuga de eje horizontal, que realiza el primer lavado. Esta máquina está construida de forma que la acción dinámica del rotor provoca la expulsión del fango, mezcla del agua introducida y la tierra presente. Se obtiene así un material prelavado que recoge una cinta transportadora y lo introduce en un molino de cuchillas que proporciona una medida idónea para los lavados sucesivos.

Un electroventilador de flujo envía el film molido a dos silos alternativos de almacenamiento, empleando una válvula de desvío. Los silos están provistos de un sistema de agitación interna que evita que el film haga bóvedas. Dos husillos de transporte, uno en cada silo, con capacidad variable, transportan el film al primer tanque de lavado.

El lavador tiene un sistema rotor con paletas para hacer avanzar y sacudir el material flotante en el agua, y está provisto de husillos, uno de transporte para la descarga de los residuos y contaminantes decantados durante el lavado en el fondo y el otro para extraer los residuos anteriores y descargarlos al exterior. El film mezclado con agua, una vez ha salido de la parte superior del lavador, es transportado por un husillo a otro tanque, para un lavado posterior. Un segundo husillo de transporte recoge el film del segundo tanque y lo transporta a una centrifuga dinámica.

La centrifuga dinámica tiene la función de separar el agua y eventuales residuos sólidos aún presente en el film. El film sale de la centrifuga parcialmente seco y limpio, y pasando a través de un ciclón, alimenta un compactador. Este compactador exprime el

film hasta disminuir el grado de humedad a un límite del 10-15%. Un husillo de transporte envía el film que sale del compactador a un segundo molino, que reduce su tamaño para la alimentación forzada del extrusor.

Un electroventilador envía el material del segundo molino a una serie de cuatro ciclones, donde se incorpora aire caliente para su secado final. Otro electroventilador procede a enviar el film a dos silos de almacén en serie, con características similares a las anteriormente descritas.

El material es extraído con un husillo de transporte, que lo envía a la alimentación forzada que alimenta a una extrusora de husillo con desgasificador, cambiafiltros automático, corte en cabeza y grupo de secado de la granza. Un electroventilador envía la granza a un silo mezclador, que la homogeniza. De la boca de descarga, la granza pasa a una báscula para sacos de válvula o a un silo de carga de sacos contenedores.

Las aguas de lavado, en circuito cerrado, pasan a la unidad de tratamiento para eliminar, en primer lugar, los sólidos y las partículas flotantes, para luego, por medio de flocculantes y coagulantes, decantar las partículas en suspensión.

Las aplicaciones a las cuales se pueden destinar los plásticos reciclados, según estos tratamientos, vienen determinadas por las propiedades físicas del material. En este material en particular, los estudios llevados a cabo en la planta recicladora muestran que las propiedades de la lámina reciclada, procedente de algodón LLDPE, se sitúan por debajo de las correspondientes a LLDPE virgen, como cabría esperar; no obstante, la caída de propiedades no es excesiva. Con respecto al LLDPE virgen, la naturaleza de la lámina de LLDPE reciclada resulta en mejores propiedades aún después de una primera vida útil.

MATERIAL Y MÉTODO

Una vez obtenido el film de plástico reciclado, el objetivo fue doble: en primer lugar, conocer el comportamiento agronómico comparado con el plástico virgen como acolchado de tomate y, en segundo, comprobar en laboratorio si las materias activas de fitosanitarios presentes en el film reciclado eran capaces de contaminar los frutos de tomate, bien por estar en contacto con ellos o por vaporización en condiciones de campo.

Se nos envió un film de polietileno reciclado de 400 galgas de espesor, en principio mucho más grueso que el utilizado para acolchar, que oscila entre 70 y 100 galgas.

Se preparó un diseño que permitiese acolchar tres líneas de tomate contiguas, de modo que dos serían de polietileno negro reciclado y la tercera sería de polietileno negro virgen, que utilizaba el agricultor en el resto de la parcela.

De las dos bandas de plástico reciclado, una recibiría los tratamientos que realizara el agricultor y la otra no debería recibir tratamiento alguno o, a lo sumo, contra *heliopsis* a., utilizar *Bacillus thuringiensis*.

La variedad de tomate fue UC-82, trasplantada en cepellón.

La parcela donde se establece es de suelo franco con cascajo en el perfil, lo que la hace muy permeable. El cultivo anterior fue trigo (hace tres años tuvo tomate). Se ubicó en la localidad de El Bayo (Zaragoza).

La fertilización fue la habitual del cultivo y de la zona y consistió en el aporte en fondo de 60-120-180 kg/ha de N-P₂O₅-K₂O, y en cobertera, 60 kg/ha de N al cuajado del primer racimo.

El trasplante se efectuó el día 16 de mayo de 1996, con trasplantadora manual de tipo "picaraza", con el plástico colocado.

El número de riegos fue de nueve y se efectuaron dos tratamientos a base de Curzate + Decis * Nutrichem a dosis habituales en la variante de reciclado prevista.

Para la determinación de las características de la cosecha y el comportamiento del plástico en el campo se diseñaron tres experiencias. En la primera de ellas el plástico reciclado se colocó de manera usual y no recibió ningún tipo de tratamiento adicional en este segundo uso. En la segunda, el plástico reciclado, colocado de manera usual, recibió el tratamiento habitual para este tipo de cosecha (Curzate + Decis + Nitrochem). Finalmente, y como comparación, se empleó tomate proveniente del modo de trabajo usual con empleo de plástico virgen.

Proceso de laboratorio

Como complemento al estudio agrícola, el último paso para terminar el estudio de la viabilidad del uso de plástico reciclado para el acolchado del cultivo de tomate es la determinación en el fruto de la presencia o no de los pesticidas y/o metabolitos y productos de degradación correspondientes al uso anterior del plástico. Los compuestos bajo estudio, así como su función, se presentan en el cuadro 1.

Estos pesticidas se han identificado en el plástico agrícola postconsumo que se recicla y que constituye nuestra materia de análisis.

Se realizó la toma de muestras para las dos bandas de plástico reciclado, con y sin tratamiento, así como para la banda correspondiente al plástico virgen, usado como testigo y para el cálculo de la bondad del método de análisis (recuperación), como se explica posteriormente.

Se probaron dos sistemas de tratamiento de la muestra, los cuales se exponen a continuación.

Método 1: Extracción en columna de Florisil

Como paso previo, se procede al lavado con abundante agua corriente de los tomates de muestra para eliminar posibles restos de barro y sólidos adheridos a los mismos, que puedan dar problemas en los ulteriores procesos.

En primer lugar se procede a la trituración de una muestra representativa de tomate a estudio, compuesta de entre 20 y 25 gramos del mismo.

El tomate triturado se mezcla cuidadosa e íntimamente con Florisil, agente desecante, con el fin de eliminar tanto el elevado contenido en agua como la mayor parte de los compuestos colorantes y de membrana del tomate, hasta que la mezcla sea homogénea y no fluyente.

Se procede al rellenado de la columna de vidrio con la mezcla anterior.

Se realiza la elución (extracción) de los compuestos de interés pasando a través de la columna una mezcla de diclorometano/acetona (9:1 v/v) o bien con Diclorometano puro, a una velocidad de 5 ml/min, hasta un volumen final de 100 mililitros.

Se finaliza el proceso de concentración por evaporación en corriente de nitrógeno, hasta un volumen final de 0,5-1 mililitro a una temperatura de 35° C.

Se filtra el extracto obtenido en filtro de jeringa de teflón (tamaño de poro, 0,2 mm).

La jeringa se lava con n-hexano, así como el recipiente utilizado para la evaporación.

El extracto se concentra en corriente de nitrógeno de nuevo, se adiciona el estándar interno y se mide directamente en un cromatógrafo de gases.

Método 2: Extracción con el empleo de ultrasonidos

Al igual que en el método anterior, como paso previo se procede al lavado con abundante agua corriente de los tomates de muestra para eliminar posibles restos de barro y sólidos adheridos a los mismos, que puedan dar problemas en los ulteriores procesos.

En primer lugar se procede a la trituración de una muestra representativa de tomate a estudio, compuesta de entre 20 y 25 gramos del mismo.

El tomate triturado se mezcla cuidadosa e íntimamente con sulfato de sodio anhidro, agente desecante, con el fin de eliminar tanto el elevado contenido en agua como la mayor parte de los compuestos colorantes y de membrana del tomate, hasta que la mezcla sea homogénea y no fluyente.

La mezcla se introduce en un matraz de 250 mililitros y se realiza la extracción en cuatro series de diez minutos, con el empleo de ultrasonidos como método de agitación y diclorometano como agente de extracción, en cantidades de 100, 80, 80 y 100 mililitros, respectivamente.

Los extractos se recogen, previo filtrado, secuencialmente y se evaporan en rotavapor (40° C, 40 r.p.m.) hasta 2-3 ml.

Se finaliza el proceso de concentración por evaporación en corriente de nitrógeno, hasta un volumen final de 0,5-1 mililitro a una temperatura de 35° C.

Se filtra el extracto obtenido en filtro de jeringa de teflón (tamaño de poro, 0,2 mm).

La jeringa se lava con n-hexano, así como el recipiente utilizado para la evaporación.

El extracto se concentra en corriente de nitrógeno de nuevo, se adiciona el estándar interno y se mide directamente en un cromatógrafo de gases.

Las condiciones cromatográficas, así como el aparato utilizado en el análisis de residuos de pesticidas se detallan a continuación:

Aparato.—Se ha utilizado un cromatógrafo de gases Varian Star 3400 CX, equipado con inyectores SPI (Septum Equipped Programmable Injector) y Split/Splitless, Autosampler (inyector automático de muestras) modelo 8200 y detector ECD (63Ni) (detector de captura electrónica).

Columna.—La columna cromatográfica que se utilizó en el análisis fue una modelo SGL-5 (Sugelabor, Madrid), de 60 metros de largo, diámetro de 0,25 milímetros y espesor de fase de 0,25 micras. Como protección de la columna se utilizó una precolumna vacía (*gap*) de J & W Scientific (Folsom, USA) de 2 metros de largo y 0,32 milímetros de diámetro.

Condiciones de análisis.—El programa de temperatura de la columna fue el siguiente: Temperatura inicial 50° C, que se mantiene durante un minuto. Rampa de 25° C/minuto hasta 215° C, temperatura que se mantiene dos minutos. Una segunda rampa de 2,0° C/minuto hasta 250° C, temperatura que se mantiene durante 1,50 minutos. Finalmente, una tercera rampa de 25° C/minuto, hasta 290° C, temperatura que se mantiene durante cinco minutos.

La temperatura de inyección fue de 210° C y la de detección de 200° C.

Se utilizó el sistema de inyección *splitless*, con un tiempo de 0,60 minutos. El volumen inyectado para el análisis fue de 1 microlitro.

Como sistema de cuantificación se utilizaron rectas de calibrado individuales para cada compuesto a estudio, con empleo del PCB 138 como estándar interno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados agronómicos

Desde el principio el cultivo vegetó poco, quizá debido al poco tiempo transcurrido entre dos cultivos consecutivos de tomate. Este hecho se traduce en una baja producción de la parcela, que se hace más patente en la zona donde se encontraba el plástico reciclado con tratamiento fitosanitario.

Con respecto a la coloración del film, tenacidad y comportamiento del plástico en el acolchador, podemos decir que fue bueno, aunque hay que tener en cuenta que el film reciclado era de 400 galgas y el virgen tenía 80.

Una de las bandas de plástico reciclado no recibió tratamiento fitosanitario alguno, a pesar de lo cual el tomate no presentaba daños de *Heliothis a.* ni se apreciaban ataques de interés sobre la vegetación o los frutos.

Para el control de producción se tomó una superficie, con plantas de desarrollo homogéneo, de 15 m² por variante.

Los resultados aparecen en el cuadro 2.

Con respecto a las características industriales de los frutos (^o Brix, consistencia Bostwick, pH y color) podemos considerarlas normales para el cultivar, las características del año y de cultivo.

Resultados analíticos

Para comprobar la validez de los métodos anteriormente expuestos se llevó a cabo el cálculo de la recuperación obtenida al contaminar las muestra de tomate con una solución conteniendo todos los pesticidas bajo estudio. Las recuperaciones se calcularon como porcentajes de concentración de pesticida obtenida en extracto final frente a la concentración total de pesticida adicionada. Las recuperaciones para los dos métodos probados se presentan en el cuadro 3.

Como se puede observar en este cuadro, las recuperaciones con el empleo de ultrasonidos son mejores, por lo que este sistema de adoptó en el subsiguiente estudio.

La sensibilidad (mínima concentración cuantificable) para el método también se determinó, estableciéndose en un rango de 0,5 a 2,0 ppb (ng/g) de compuesto en tomate, dependiendo de los pesticidas.

En el análisis del contenido de pesticidas de las muestras de tomate procedente del plástico reciclado no se detectaron trazas cuantificables de los productos bajo estudio, siendo imposible, por lo tanto, poder presentar datos de cuantificación. Con el fin de comprobar estas bajas concentraciones, se realizaron pruebas por el método de adición estándar, consistente en adicionar a la muestra una cantidad conocida de los compuestos bajo estudio y determinar por diferencia (hallada-adicionada) la concentración real. Tampoco se detectaron señales correspondientes a la muestra real.

CONCLUSIONES

1. El comportamiento del plástico reciclado, tanto en lo referente a su manejabilidad y resistencia durante las operaciones de acolchado como a lo largo del cultivo, ha

sido bueno. A fin de abaratar costos, en una segunda fase se va a tratar de fabricar un film de plástico reciclado que presente la misma tenacidad que el plástico virgen (lo cual no quiere decir que deban tener el mismo espesor) del mínimo espesor posible.

2. El descenso de producción en la banda del plástico reciclado con tratamiento fitosanitario no es achacable ni al plástico ni a los tratamientos, sino al hecho de realizar una rotación de cultivos poco adecuada.

3. Con respecto a los análisis de laboratorio, vemos que no se detectaron trazas cuantificables de ninguno de los productos en estudio.

Por lo tanto, es posible la utilización del film de polietileno negro como acolchado plástico, fabricado con plástico reciclado, en el cultivo de tomate de industria bajo nuestras condiciones de cultivo.

BIBLIOGRAFÍA

Plastics recovery in perspective. Summary document, PWMI/Sema, 1989/90.

Los plásticos en España. Hechos y cifras, ANAIP, 1992.

GALLEGO, J. M.; SUÁREZ, M.; LLOP, C., y PÉREZ, A. El reciclado de láminas de plástico utilizadas en agricultura. Una alternativa viable y ecológica. *Hortofruticultura*, febrero 1993.

CAMPOS, J. M.; ORTOLOA, G.; SALAS, I., y LLOP, C. *Irrigation pipes produced from recycled agricultural polyethylene films*. Actas del XIII Congreso Internacional del CIPA, Verona.

LLOP, C., y PÉREZ, A. *Reciclado de filmes agrícolas en Andalucía*. Actas del XII Congreso Internacional de Plásticos en la Agricultura, Granada.

LLOP, C., y PÉREZ, A., 1992. Technology available for recycling agricultural mulch film. *Makromolekulare Chemie, Makromolekulare Symposia*, 57, 115-121.

NERÍN, C, TORNÉS, A. R.; DOMEÑO, C., y CACHO, J., 1996. Absorption of pesticides on plastic films used as agricultural soil covers. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 44, 4009-4014.

GAVARA, R., 1995. Fundamentos de los procesos de migración. *InfoPack E+E*, 4, 37-39.

SHERMA, J., 1995. Pesticides. *Analytical Chemistry*, 67, 1R-20R.

VALVERDE GARCÍA, A.; GONZÁLEZ PRADAS, E.; MARTÍNEZ VIDAL, J., y AGÜERA, A., 1991. Simple and efficient multiresidue screening method for analysis of nine halogen-containing pesticides on peppers and cucumbers by GLC-ECD. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 2188-91.

KADENZCKI, L.; ARPAD, Z.; GARDI, I.; AMBRUS, A.;GYORFI, L.; REESE, G., y EBING, W., 1992. Column extraction of residues of several pesticides from fruits and vegetables: a simple multiresidue analysis method. *Journal of AAO International*, 75, 53-61.

Cuadro 1

**PESTICIDAS O METABOLITOS PRESENTES EN EL PLÁSTICO RECICLADO
Y SU FUNCIÓN**

COMPUESTO	FUNCIÓN
Vinclozolin	Fungicida
Metil-tolclofos	Fungicida
Malatión	Insecticida/acaricida
Clorpirifos	Insecticida
4,4-diclorobenzofenona	Metabolito de keltano
Procimidona	Fungicida
o,p-DDE	Metabolito de DDT
Clorobenzilato	Acaricida
Endosulfano (II)	Insecticida
Bromopropilato	Insecticida/acaricida
Tetradifón	Acaricida

Cuadro 2

**PRODUCCIONES OBTENIDAS EN CADA UNA DE LAS VARIANTES
ESTUDIADAS**

VARIANTE	PRODUCCIÓN (KG/HA)
Plástico reciclado sin tratamiento fitosanitario	31.933
Plástico reciclado con tratamiento fitosanitario	19.800
Plástico virgen con tratamiento fitosanitario	30.200

Cuadro 3

**DIFERENCIA ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE PESTICIDA OBTENIDA CON
RESPECTO A LA ADICIONADA, EXPRESADA EN PORCENTAJE, SEGÚN LOS
MÉTODOS SEÑALADOS**

PESTICIDA	PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN	
	MÉTODO 1	MÉTODO 2
Vinclozolin	98,0	88,5
Metil-tolclofos	97,8	89,6
Malation	88,2	89,1
Clorpirifos	98,0	88,2
4,4-diclorobenzofenona	91,2	78,3
Procimidona	97,2	77,9
o,p-DDE	97,0	74,5
Clorobenzilato	88,7	88,6
Endosulfano (II)	81,0	85,3
Bromopropilato	87,0	52,0
Tetradifón	82,1	51,3