

## **RECICLAJE MECÁNICO DE LA CUBIERTA PLÁSTICA DEL RACIMO DE LAS BANANAS (*Musa paradisiaca*)**

**Alex D. Aguilar Ruiz, Francisco X. Cadena Villota\*, Vladimir L. Valle Álvarez, Francisco J. Quiroz Chávez**

Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP), Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. Correo electrónico: francisco.cadena@epn.edu.ec

*Recibido: Junio de 2021; Aceptado: Agosto de 2021*

### **RESUMEN**

La cubierta plástica del racimo de las bananas es una película que protege al fruto de las inclemencias del tiempo y del ataque de plagas. Una vez culminado su tiempo de vida útil se convierte en un residuo que tiene un nivel de degradación y se encuentra contaminado, el objetivo del trabajo es presentar una alternativa de reciclaje de estos residuos. Los resultados establecieron que el material predominante en los residuos corresponde a HDPE; el análisis del nivel de contaminación –referida al contenido de pesticidas remanentes– determina la categorización del residuo como “especial”, de acuerdo con la normativa ecuatoriana (es decir, que se permite reciclarlo, pero a condición de que se lo haga por gestores debidamente calificados). La evaluación del nivel de degradación evidenció que la pérdida de propiedades mecánicas de tracción de los residuos es inferior al 50% respecto del material inicial. El análisis por FTIR mostró únicamente bandas de baja intensidad de oxidación en la región del carbonilo, que confirmaron que el material no se encuentra muy degradado y es factible, en principio, su reciclado directo. Se establecieron siete etapas del proceso de reciclaje mecánico a escala laboratorio: selección y clasificación, reducción de tamaño, lavado, secado, aglutinado, reprocesamiento por extrusión, y caracterización del material obtenido. El procesamiento de mezclas mostró como mejor resultado al adicionar 30% en masa de material virgen pues se presenta un incremento estadísticamente significativo en el alargamiento a la rotura del 33% respecto del primer reprocesado del material. Se obtuvieron dos tipos de perfiles de extrusión del material reciclado, en forma de cinta y de sección transversal circular.

**Palabras Claves:** reciclaje mecánico, cubierta plástica, bananas, *musa paradisiaca*.

### **ABSTRACT**

The plastic cover of banana bunch is a film that protects the fruit from inclement weather and pest attack. Once its useful life is over, the cover becomes a waste that has a degradation level and is contaminated, the objective of the work is to present an alternative for recycling this waste. The results established that predominant material in the waste corresponds to HDPE. The analysis of the contamination level – referred to remaining pesticide content – determines the waste categorization as "special", in accordance with Ecuadorian regulations (that is, the waste is allowed to recycle but on condition that it is done by duly qualified managers). The evaluation of the degradation level showed that loss of mechanical tensile properties of the waste is less than 50% compared to initial material. The FTIR analysis showed only small oxidation signals in carbonyl region, which confirmed the material is not highly degraded and direct recycling is feasible, in principle. Seven stages of the mechanical recycling process were established on a laboratory scale: selection and classification, size reduction, washing, drying, agglutination, extrusion reprocessing, and characterization of the material obtained. The processing of mixtures showed the best result when adding 30% by mass of virgin material, since there is a statistically significant increase in elongation at break of 33% compared to first reprocessing of the material. Two types of extrusion profiles were obtained from the recycled material, tape-shaped and circular cross-section.

**Key Words:** mechanical recycling, plastic cover, bananas, *musa paradisiaca*.

### **INTRODUCCIÓN**

La producción de banano en *Ecuador* es la principal fuente de exportación no petrolera, con una participación aproximada del 2% del PIB [1]. *Ecuador* se ha establecido como el mayor exportador a nivel mundial, con más de 6 millones de toneladas comercializadas en 2018 [2]. La superficie cultivada es aproximadamente 174 mil hectáreas, distribuidas en su mayoría en las

provincias de *Guayas, El Oro y Los Ríos* [2], con una eficiencia anual estimada en 37,5 toneladas de banano por hectárea.

La cubierta plástica de los racimos del banano es una película que protege al fruto de las inclemencias del tiempo [3] y del ataque de plagas [4, 5], con la particularidad y complejidad, desde el punto de vista ambiental, de incorporar insecticidas, generalmente organofosforados y organoclorados, en su formulación [6–8], lo cual complica su reciclaje mecánico [9]; a excepción de la producción orgánica de banano que representa entre el 5 y el 7% de la producción total en *Ecuador* [10, 11].

Una vez culminado su tiempo de vida útil, se convierte en un residuo que presenta un nivel de degradación y contaminación debido a la exposición al ambiente durante el periodo de cultivo que varía entre 8 a 13 semanas [6, 8] y por la presencia de agroquímicos [4, 12] y aditivos [7] producto de las fumigaciones periódicas [8].

En *Ecuador*, a partir de los datos proporcionados por los bananeros, se estimó una generación anual de residuos de 2.000 cubiertas por hectárea, que representan alrededor de 8800 toneladas anuales de residuos plásticos del sector bananero. El porcentaje reciclado de este tipo de residuos plásticos puede estar entre el 2 y el 23% [9, 13]. Sin embargo, la fracción reciclada no se la procesa mediante una metodología adecuada [14–16]; adicionalmente, existe el riesgo que los productos que se lleguen a obtener sean materia prima para la elaboración de juguetes o incluso recipientes plásticos que estén en contacto con fármacos o con alimentos [17–20].

Las últimas investigaciones desarrolladas en el *Ecuador* sobre el sector bananero se han focalizado en el impacto de la huella de carbono, del uso del agua y de afectaciones a la salud por el uso de agroquímicos [6, 7, 21–23]. En *América Latina* se han realizado algunas publicaciones sobre el reciclado mecánico de estos residuos en revistas [17, 18, 24, 25], en las cuales no se evidencia que exista una adecuada caracterización del material de partida, como por ejemplo su nivel de contaminación de agroquímicos, aspecto que se considera crítico para determinar con precisión las potencialidades de su reciclaje [9, 26].

En *Ecuador*, el reciclaje industrial de una parte del residuo se realiza sin la caracterización del contenido de agroquímicos en el plástico [15]. Cabe resaltar que la normativa ecuatoriana vigente [19, 20], no detalla parámetros específicos de los procedimientos técnicos para el reprocesado de las cubiertas plásticas empleadas en la industria bananera; solo ha establecido los requisitos generales para su disposición final. Además, a partir del 2012, considera a estos residuos como desechos especiales [27, 28], concepto que fue creado con base en los resultados que se

hicieron en los plásticos de invernadero [29]. Sin embargo, lo que se realizó por parte de las autoridades en el caso de los plásticos del banano es, simplemente por analogía, considerarlo como desecho especial sin análisis de las muestras correspondientes.

La presente investigación desarrolla una alternativa científico–tecnológica viable, con aplicación industrial y ambientalmente favorable; para reprocesar el plástico usado como envoltura protectora de los racimos del banano; en consonancia con las nuevas demandas y políticas del mercado internacional, que desafían a los países productores de materias primas a incluir y enfrentar el impacto ambiental [6, 7]. En función de lo expuesto, en este estudio se caracterizó el material y se establecieron las condiciones para reciclarlo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Caracterización de los residuos plásticos de las cubiertas de los racimos de las bananas.

En función de las regiones de mayor producción bananera, de los vínculos establecidos con los productores bananeros y de las conversaciones mantenidas con entidades gubernamentales de Ecuador como Agrocalidad y el Ministerio de Agricultura, se tomaron muestras de plásticos nuevos y usados (después de 4 meses de exposición) de las diez fincas comerciales más grandes, de los cuales nueve fueron convencionales (con pesticidas sintéticos en su formulación) y una “orgánica” (sin pesticidas sintéticos), como se ilustra en la Tabla 1.

Tabla 1. Muestras seleccionadas de las cubiertas plásticas de los racimos de las bananas

Muestra	MO	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	MC7	MC8	MC9
Provincia de origen	Guayas			Pichincha	El Oro					Los Ríos

MC = muestra convencional; MO = muestra orgánica

**Identificación del material.** El tipo de plástico de las cubiertas de los racimos de las bananas se identificó a través de espectroscopia infrarroja de transformadas de *Fourier*. Los resultados obtenidos se complementaron con calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico.

**Espectroscopia infrarroja de transformadas de *Fourier* (FTIR).** Se realizó la caracterización estructural mediante espectroscopia FTIR en modo transmisión bajo la norma ASTM E1252, se determinaron los grupos funcionales característicos del material y se corroboró el tipo de polímero. Los ensayos se hicieron por duplicado, en un espectrofotómetro infrarrojo marca *JASCO FT/IR modelo 6.800* con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ , con 16 barridos por muestra en el intervalo de  $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  de número de onda.

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Se determinaron la temperatura de fusión y la entalpía de fusión, de acuerdo con la norma ASTM D 3418, se realizaron dos barridos con velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta los 200°C, con nitrógeno como gas de arrastre, con una velocidad de flujo de 20 mL/min. Los ensayos se hicieron por duplicado en un calorímetro *Netzsch DSC F1 204 Phoenix*.

**Análisis termogravimétrico (TGA).** Se realizó la evaluación de la estabilidad térmica del material hasta los 600°C, de acuerdo con la norma ASTM E1131, con calentamiento a velocidad constante de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno con flujo de 50 mL/min. Los ensayos se hicieron por duplicado en una termobalanza *Shimadzu TGA-50*.

**Determinación del nivel de contaminación.** El contenido de pesticidas se analizó mediante espectroscopia de masas y cromatografía de gases sobre una base de datos de 54 pesticidas de las categorías de mayor persistencia y peligrosidad: 12 organofosforados, 6 organonitrogenados, 25 organoclorados, 5 piretrinas y 6 carbamatos [30].

**Evaluación del grado de deterioro.** La degradación se determinó a partir de la comparación de las principales características macroscópicas del material usado respecto del material nuevo, entre ellas: propiedades mecánicas de tracción, índice de fluidez, y mediante los cambios estructurales analizados por medio de espectroscopia FTIR.

**Propiedades mecánicas de tracción.** Se realizaron ensayos de tracción acorde con la norma ASTM D882. Se midieron tres parámetros tanto en el sentido longitudinal como en el sentido transversal: módulo de elasticidad, alargamiento a la rotura y resistencia a la tracción. Los ensayos se hicieron en una máquina universal marca *Instron modelo 3365*.

**Índice de fluidez (MFI).** Las muestras fueron acondicionadas a través de su corte en forma de tiras, se trenzó y prensó a temperatura ambiente, y se cortó de nuevo, pero al tamaño de pellets, todo esto debido a la dificultad para dosificar el material dentro de la cámara del plastómetro a causa de su baja densidad aparente y estática. Se evaluó el índice de fluidez según la norma ASTM D 1238 a dos niveles de carga, 5 kg y 190°C. Los ensayos se hicieron por duplicado en un plastómetro marca *Instron Ceast modelo MF20*.

**Espectroscopia FTIR de reflectancia total atenuada (ATR).** Se obtuvieron espectros infrarrojos de la superficie de las muestras mediante espectroscopia FTIR utilizando un accesorio de Reflectancia Total Atenuada de cristal de diamante. Se analizaron las bandas más intensas y se compararon con las señales identificadas por FTIR de transmitancia. Finalmente, se establecieron

los cambios estructurales de la superficie de las muestras y se determinó el índice de carbonilo como medida del grado de degradación del material, relación entre la intensidad de las señales de los grupos carbonilo (región entre 1.650 y 1.800  $\text{cm}^{-1}$ ) para la intensidad de un pico característico del material (1.465  $\text{cm}^{-1}$  para PE) [31, 32]. Los ensayos se hicieron por duplicado en un espectrofotómetro infrarrojo *Jasco FT/IR 6800*, con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ , con 25 barridos por muestra en el rango de 4.000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda.

**Simulación del deterioro por factores ambientales.** Los efectos simulados de la luz solar, la lluvia y el rocío se llevaron a cabo en la cámara de luz de arco de xenón marca *Q-SUN* modelo Xe-1-S según la norma ASTM G155. El material de las cubiertas plásticas se expuso durante 500 y 1.000 horas a las siguientes condiciones: 340 nm de longitud de onda, irradiación de 0,35  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$  y temperatura de prueba de 63°C. Los cambios estructurales en el polímero se analizaron mediante FTIR de reflectancia total atenuada. Las pruebas se realizaron por duplicado en un espectrofotómetro infrarrojo *Jasco FT/IR* modelo 6.800, con resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y 25 barridos por muestra en el intervalo de número de onda de 4.000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

**Etapas y condiciones de operación para el reciclado mecánico.** La configuración del proceso de reciclaje mecánico que se llevó a cabo consta de las siguientes etapas: selección y clasificación, reducción de tamaño, lavado, secado, aglutinado, extrusión y evaluación de las propiedades del producto obtenido.

**Selección y clasificación.** A partir de la identificación del plástico se procedió a seleccionar y clasificar los residuos de las cubiertas de las bananas de PE.

**Reducción de tamaño.** Se obtuvieron hojuelas de un  $d_{80}$  igual a 3,3 mm en un molino de cuchillas marca SHINI modelo SG-2336E, con un tamiz de diámetro de 8 mm.

**Lavado.** Se empleó agua como vehículo de lavado, con relación plástico/solución de lavado de 100 g de plástico en 4 L de agua y velocidad de agitación de 240 rpm. Los parámetros de control fueron la apariencia de los plásticos lavados y la turbidez de la solución de lavado. Los ensayos se hicieron por duplicado en un tanque cilíndrico de 4 litros de capacidad y con un agitador mecánico marca *Heidolph* modelo *Hei-TORQUE 400*.

**Secado.** Se realizó el secado al ambiente directamente. Se dejó reposar el plástico en una zaranda de un metro por un metro, y se evaluó la humedad para tiempos de secado en intervalos de 30 minutos durante 7 horas.

**Aglutinado.** Se obtuvieron partículas aglutinadas producto de la unión entre las películas

trituras, de mayor densidad aparente, que facilitan su alimentación al equipo de procesamiento. Esta etapa se llevó a cabo en un aglutinador *Zerglomat*.

**Extrusión.** El reprocesado del material por extrusión se llevó a cabo en una extrusora doble husillo corrotante marca AX Plásticos; de nueve zonas de calentamiento y relación L/D de 40. Se realizaron pruebas preliminares con material virgen partiendo de un perfil de temperaturas bibliográfico y de velocidades de husillo bajas para evitar procesos degradativos [33]. Posteriormente, se trabajó con el material aglutinado.

Las condiciones de procesamiento a determinar fueron: temperaturas de la zona de alimentación, de la zona de compresión y de la zona de dosificación, temperatura de la boquilla y velocidad de giro de los husillos. Se variaron las temperaturas de las zonas descritas y la velocidad de giro de los husillos hasta obtener un material extruido sin defectos visuales; tales como burbujas o piel de naranja.

**Caracterización del producto obtenido.** Al finalizar la extrusión, se caracterizó el material obtenido en forma de cinta a través de ensayos mecánicos de tracción, índice de fluidez y espectroscopia FTIR.

**Obtención de productos de material reciclado.** Se realizó la extrusión a escala laboratorio, bajo las mismas condiciones de procesamiento determinadas previamente, de dos perfiles: un perfil de sección transversal circular o “espagueti” y un perfil en forma de cinta. Para homogeneizar las dimensiones de los perfiles de extrusión, se empleó un sistema de arrastre de rodillos de recolección. Además, para el enfriamiento del fundido se utilizó un sistema de soplado de aire marca *Haake* modelo *Film Postex* para el perfil en forma de cinta, mientras que para el perfil en forma de “espagueti” se utilizó un enfriamiento rápido de baño de agua.

Se extruyó dos veces más el material, para simular el reciclado de los materiales reprocesados y así saber si sus propiedades permiten volverlo a reciclar otras veces [34, 35]. Se obtuvieron perfiles tanto en forma de cinta como en forma de “espagueti”. Se evaluó el MFI y las propiedades mecánicas de tracción de los productos, y se analizó su variación entre los ciclos de reprocesado.

**Procesamiento de mezclas de matriz reciclada con material virgen.** El reciclado mecánico implica la reutilización del plástico sea para la elaboración del mismo producto o como materia prima para productos de diferente índole. Por lo que, en el reprocesamiento a menudo se formula con material virgen para mejorar sus propiedades con el objetivo de igualar la calidad del

material inicial tanto como sea posible [36, 37]. Según *Brandrup et al.* [38], recomienda la adición de 20 % de material virgen al material reciclado. Con estas consideraciones, se realizó la extrusión a escala laboratorio de mezclas entre el material aglutinado del plástico de las cubiertas con 10, 20 y 30% en masa de material virgen.

El efecto de la incorporación de material virgen en el material reprocesado se analizó en las principales características macroscópicas del material como: MFI y propiedades mecánicas de tracción; en especial en el alargamiento a la rotura. Los ensayos se hicieron bajo las mismas condiciones del inciso de caracterización.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los residuos plásticos de las cubiertas de los racimos de las bananas.

#### Identificación del material

**Espectroscopia FTIR.** Los espectros infrarrojos de todas las muestras presentaron señales de mayor intensidad en 2.920, 2.850, 1.473, 1.463, 730 y 720  $\text{cm}^{-1}$ , como se ilustra en la Figura 1, que corresponden a las bandas características de polietileno (PE) [39]. El tipo de PE se corroboró con la forma de las bandas en 1.378 (grupos  $\text{CH}_3$ , representativo de la ramificación del material, como en el PE de baja densidad, LDPE) y en 1.368  $\text{cm}^{-1}$  (grupos  $\text{CH}_2$ , representativo de las cadenas lineales, como en el PE de alta densidad, HDPE) [40]. De acuerdo con lo anterior, se identificaron dos muestras como HDPE, MC2 y MO, una como LDPE, MC5, y la presencia notoria de carga en tres muestras, MC3, MC6 y MC9, debido al solapamiento en esta región entre las bandas del material con las de la carga.

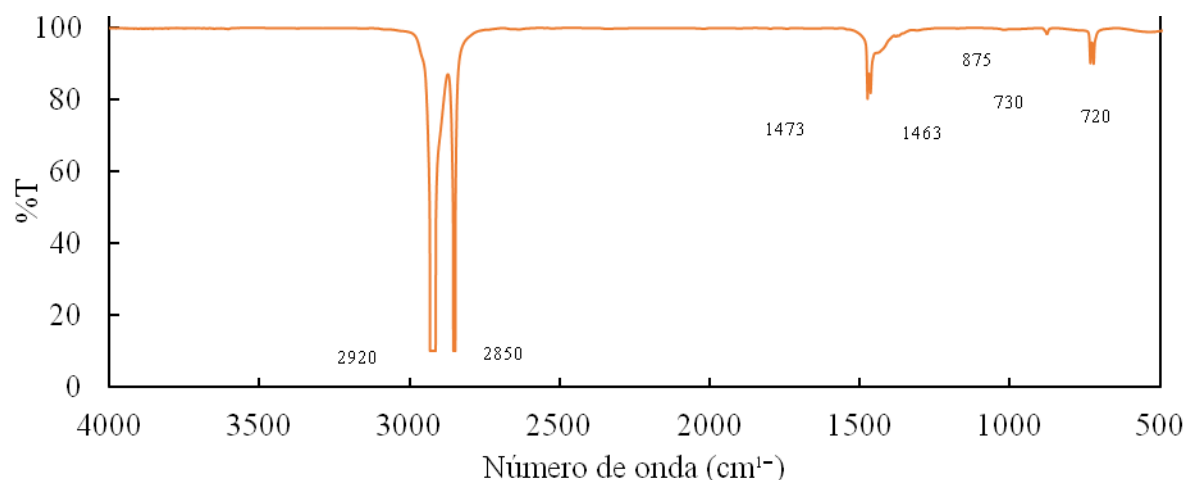


Figura 1. Espectro infrarrojo de la cubierta plástica del racimo de las bananas, muestra MC4

**Calorimetría diferencial de barrido DSC.** En las muestras analizadas se encontraron

temperaturas de fusión ( $T_m$ ) superiores a  $130^{\circ}\text{C}$ , que corresponde a HDPE, salvo en la muestra MC5, en la cual se obtuvo un valor de  $111^{\circ}\text{C}$ , que corresponde a LDPE [41]. Con esta técnica entonces, se pudo confirmar y precisar los resultados por espectroscopia FTIR. Además, los resultados coinciden con la información proporcionada por los agricultores, ya que, actualmente es mayoritario el uso de cubiertas de HDPE debido a su mayor resistencia mecánica para una mejor protección del banano.

**Análisis termogravimétrico TGA.** La evaluación de la estabilidad térmica de todas las muestras reportó un único paso de descomposición del material plástico, como se observa en la Figura 2, desde los  $400$  hasta  $520^{\circ}\text{C}$ , que corresponde al intervalo de descomposición del PE [42]. Se registró una pérdida de masa entre el 77 y 93% en cinco muestras, MC1, MC3, MC4, MC6 y MC9, que dejaron un residuo que representa la carga en la formulación del polímero, cuyo espectro infrarrojo mostró tres señales de mayor intensidad en  $1434$ ,  $876$  y  $710\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a las bandas características de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) [32]. En cambio, en las cinco muestras restantes, no se evidencia presencia de carga o residuo.

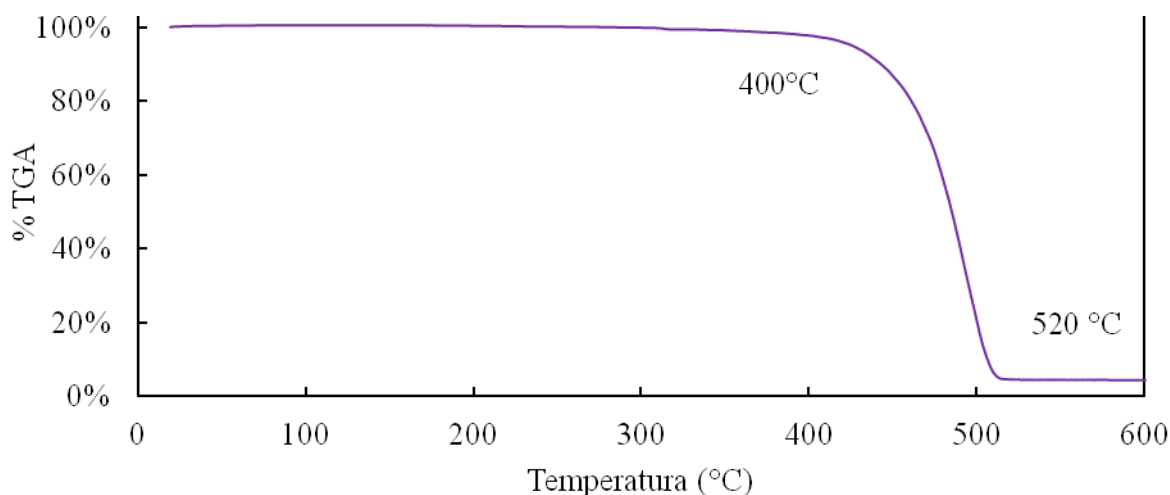


Figura 2. Termograma de la cubierta plástica del racimo de las bananas, muestra MC4

**Determinación del nivel de contaminación.** El análisis del contenido de pesticidas se realizó en las muestras de plásticos nuevos y usados MC1, MC2, MC6, MC7 y MO. Los resultados que se presentan en la Tabla 2, indican la presencia de dos pesticidas, chlorpyrifos y chlorothalonil, únicamente en dos muestras, MC6 y MC7, de una base de datos de 54 pesticidas analizados.

La norma técnica de desechos peligrosos y especiales del *Distrito Metropolitano de Quito* [43], en su inciso 7, “Criterios para considerar a un desecho como peligroso o especial”, (construida en base a la *Normativa Brasileña* para residuos peligrosos [44]), establece los límites máximos permisibles de constituyentes orgánicos semi volátiles, que incluye pesticidas. Sin embargo,



ninguno de los pesticidas detectados en este estudio consta en las sustancias listadas.

Tabla 2. Resultados de los análisis de pesticidas en las cubiertas plásticas de los racimos de las bananas

		<i>Pesticida (ppm)</i>	
		Chlorothalonil	Chlorpyrifos
<i>Muestra</i>	MC6 – nueva	1,90	8,60
	MC6 – usada	1,10	8,30
	MC7 – usada	<0,01	12,00
<i>Norma de Alimentos (Límites máximos permisibles)</i>	Japonesa	25,00 (en duraznos)	10,00 (en té)
	Estadounidense	15,00 (en apio y papaya)	20,00 (en aceite cítrico)

Al no existir referencias en la normativa, se propone una comparación entre los valores de los pesticidas encontrados con los límites máximos permisibles en algunos alimentos de *Normativas de Japón y Estados Unidos* [45, 46], que también se pueden observar en la Tabla 2 y que consideran la ingesta directa de estos alimentos [47]. De esta comparación se evidencia que ninguno de los contaminantes detectados en las muestras sobrepasa los límites permisibles de referencia de las normativas de alimentos considerados en la Tabla 2, (el contenido de chlorpyrifos de la muestra MC7 sobrepasa el límite permisible de la normativa *Japonesa* pero no a la *Estadounidense*). Por lo tanto, a partir de las comparaciones realizadas, se pueden considerar las cubiertas plásticas de los racimos de las bananas como residuos “especiales”.

**Evaluación del grado de deterioro.** Con el objetivo de conocer si el grado de deterioro del material permite el reciclaje directo del residuo plástico, así como su posterior uso en otras aplicaciones, se evaluaron las propiedades del material usado.

**Propiedades mecánicas de tracción.** Los ensayos mecánicos de tracción permitieron caracterizar, en primera instancia, el nivel de deterioro del material. Según la *Norma Española UNE-EN 13206*, un material plástico agrícola se considera degradado a la pérdida del 50% de sus propiedades mecánicas, en especial los cambios en el alargamiento a la rotura [48, 49]. En este sentido, se compararon los resultados del material usado con las respectivas propiedades del material virgen entregado por las bananeras.

Los resultados de los ensayos mecánicos de tracción de la muestra MC4, así como el porcentaje de pérdida de las propiedades mecánicas de la muestra usada, se presentan en la Tabla 3,

que evidencian que ninguno de los tres parámetros medidos en el material sobrepasa el 50% de pérdidas. En las demás muestras ensayadas, tampoco se evidenciaron pérdidas superiores al 50%. Cabe aclarar que, la desviación estándar registrada en las propiedades mecánicas evidencia cierta heterogeneidad en el material que se produce en el país. Adicionalmente, en las muestras usadas, la desviación estándar es afectada también por los procesos degradativos que sufre el material plástico [50].

Tabla 3. Propiedades mecánicas de tracción de la cubierta plástica del racimo de las bananas, muestra MC4.

<i>Sentido</i>	Longitudinal			Transversal		
	Nueva	Usada	CP	Nueva	Usada	CP
Módulo de elasticidad (MPa)	130 ± 4	172 ± 6	32	180 ± 16	222 ± 7	23
Resistencia a la tracción (MPa)	25 ± 3	31 ± 2	26	35 ± 6	26 ± 2	28
Alargamiento a la rotura (%)	268 ± 7	287 ± 10	7	638 ± 87	536 ± 41	-16

$\bar{X} \pm \sigma(n = 6)$

CP: Cambio porcentual (%)

Las evidencias anteriores permiten inferir que la degradación del material, debido a factores como el contacto con agroquímicos, exposición a rayos ultravioleta o acción del oxígeno atmosférico [50], no ha causado cambios significativos en sus propiedades mecánicas.

**Índice de fluidez.** Los bajos valores del MFI de todas las muestras, evaluados con el nivel de carga de 5 kg, y 190°C evidencian que el material de las cubiertas es adecuado para procesarlo por extrusión como técnica de transformación [41].

La degradación oxidativa en materiales plásticos provoca cambios estructurales que se reflejan en el peso molecular del polímero, en particular en las poliolefinas. Una idea del avance de la degradación oxidativa se puede obtener a través de una caracterización teórica por medio del MFI, ya que es un parámetro relacionado con la viscosidad del polímero en estado fundido, que comercial e industrialmente sirve como indicativo del peso molecular. Con estas consideraciones se determinó teóricamente el avance de la degradación oxidativa de las muestras usadas mediante el Índice de degradación (ID), relación entre el MFI antes y al final de la exposición [32, 48, 51–54].

Los resultados del MFI, a los dos niveles de carga ensayados, de las muestras MC4 y MC5, seleccionadas por presentar las mayores diferencias entre los ejemplares nuevos y usados, así como la evaluación teórica del avance de la degradación, se presentan en la Tabla 4. Los índices de degradación cercanos a la unidad permiten corroborar teóricamente que las muestras no presentan un avance significativo de la degradación oxidativa. Además, es pertinente resaltar que, en el resto

de muestras ensayadas, se registraron ligeras variaciones del MFI en las muestras usadas respecto de sus ejemplares nuevos, indicativo del limitado avance de la degradación oxidativa [32].

Tabla 4. Índice de fluidez de las cubiertas plásticas de los racimos de las bananas, muestras MC4 y MC5

<i>Índice de Fluidez o MFI (g/10min)</i>						
<i>Carga</i>	5 kg; 190 °C			21,6 kg; 190°C		
<i>Muestra</i>	Nueva	Usada	<i>ID</i>	Nueva	Usada	<i>ID</i>
MC4	1,5 ± 0,0	1,2 ± 0,0	1,2	27,5 ± 0,7	25,7 ± 1,9	1,1
MC5	3,0 ± 0,1	3,7 ± 0,1	0,8	34,8 ± 0,6	46,3 ± 0,5	0,8

$\bar{X} \pm \sigma (n = 5)$

ID: índice de degradación, relación entre el MFI antes y después de la exposición.

**Espectroscopia FTIR–ATR.** Los espectros infrarrojos en modo reflectancia total atenuada, de los dos lados de la película de la muestra MC4 usada, se presentan en la Figura 3. Las bandas de mayor intensidad en 2.920, 2.850, 1.473, 1.463, 730 y 720  $\text{cm}^{-1}$ , tal como se describió en el inciso de identificación, corresponden a las señales características de PE, mientras que la banda en 875  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la carga de la muestra identificada como carbonato de calcio.

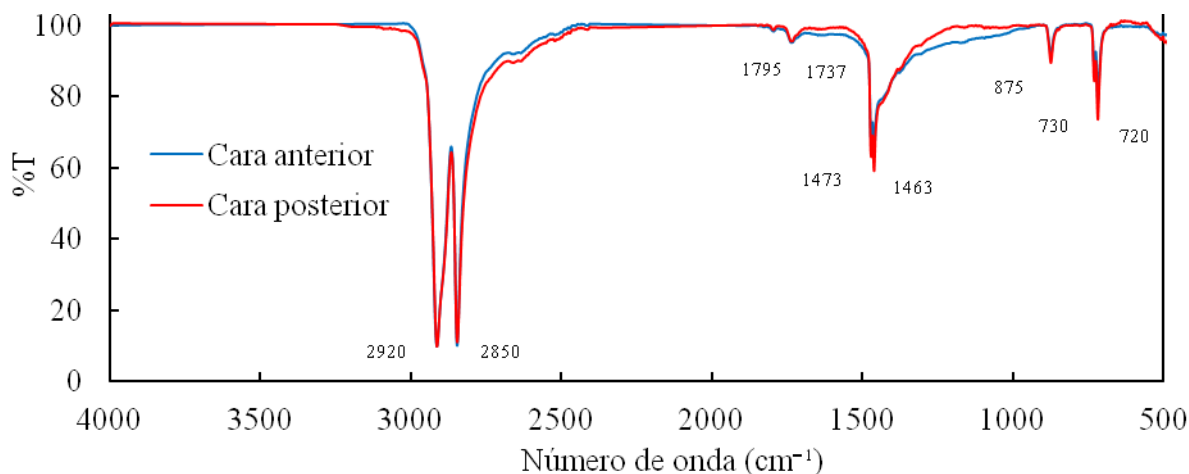


Figura 3. Espectros infrarrojos en modo ATR de la cubierta plástica del racimo de las bananas, muestra MC4

Los cambios estructurales en la superficie se evidencian en las bandas de menor intensidad en 1.795 y 1.737  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales surgen en la superficie de las películas de PE, como resultado de procesos degradativos por exposición al oxígeno activo del ambiente, y corresponden generalmente a grupos carbonilo presentes, como  $\gamma$ -lactonas o peróxidos, y ésteres, respectivamente [31, 32, 39, 55]. Sin embargo, se debe resaltar que estas especies registran bandas intensas en dicha

región cuando la oxidación es significativa, ya que, su formación es producto de una secuencia de reacciones de radicales libres [32]. En el caso de la muestra MC4, la mediana intensidad de las bandas en la región del carbonilo respecto de las señales características del material, revela que el PE no ha sufrido un proceso degradativo considerable. No obstante, estas señales permiten justificar los cambios moderados encontrados en las propiedades mecánicas de tracción del material usado [55].

El mismo procedimiento se realizó con el resto de las muestras, donde tampoco se encontraron de bandas de elevada intensidad en la región del carbonilo, a excepción de una banda de mediana intensidad en  $1648\text{ cm}^{-1}$ , que por lo regular corresponde al grupo amida, señal que también resulta de procesos degradativos por exposición al ambiente. Además, es coherente inferir que las caras de todas las muestras usadas prácticamente sufren los mismos efectos, ya que, las señales adicionales registradas corresponden a características específicas del PE, como las bandas registradas en  $1.303$ ,  $1.170$ , y  $1.078\text{ cm}^{-1}$ , o a señales asociadas con grupos carbonilo de menor intensidad [32, 39].

Los resultados del índice de carbonilo de la muestra MC4, Tabla 5, permiten corroborar que el avance de la oxidación no es representativo, ya que esta relación en ninguna de las caras es superior a 0,5. De igual forma, en las demás muestras también se evidencia el mismo resultado. Por tanto, se confirma que la degradación del material, debido a factores como: el contacto con agroquímicos, la exposición a rayos ultravioleta y la acción del oxígeno atmosférico, no ha causado cambios significativos en el material.

Tabla 5. Índice de carbonilo de las muestras plásticas de las cubiertas de los racimos de las bananas, muestras MC4

<i>Cara</i>	Anterior	Posterior
<i>Índice de Carbonilo</i>	0,19	0,15

Algunos factores por tomar en cuenta para justificar la poca variación de las propiedades de las cubiertas plásticas son:

- Protección de las ramas de la planta de banano a la radiación solar y a las precipitaciones.
- Exposición a temperatura ambiente y a la sombra.
- Ausencia de cargas o esfuerzos de tensión.
- Tiempo de uso inferior a 4 meses.

**Simulación del deterioro por factores ambientales.** Los espectros infrarrojos en modo reflectancia total atenuada, de la muestra MC4 sometida a los efectos simulados de la luz solar, la lluvia y el rocío, se presentan en la Figura 4. El espectro de la muestra sometida durante 500 horas al ensayo de intemperismo evidencia que no hay cambios significativos en la superficie. Se requiere llegar a un tiempo de ensayo de 1.000 horas, para que se observe la presencia de una banda de baja intensidad en la región carbonilo, ubicada en  $1713\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo ácido carboxílico, pico característico del efecto del intemperismo sobre el HDPE [56]. Cabe mencionar que, en el resto de las muestras ensayadas tampoco se encontraron señales o bandas que evidencien cambios estructurales como consecuencia del deterioro del material. Por lo tanto, estos resultados apoyan la hipótesis de que la degradación del material, debido a factores como la exposición a los rayos UV y la acción del oxígeno atmosférico, no han provocado cambios significativos en la estructura del material y sus propiedades mecánicas debido a que el tiempo de uso en la plantación bananera es de apenas 4 meses.

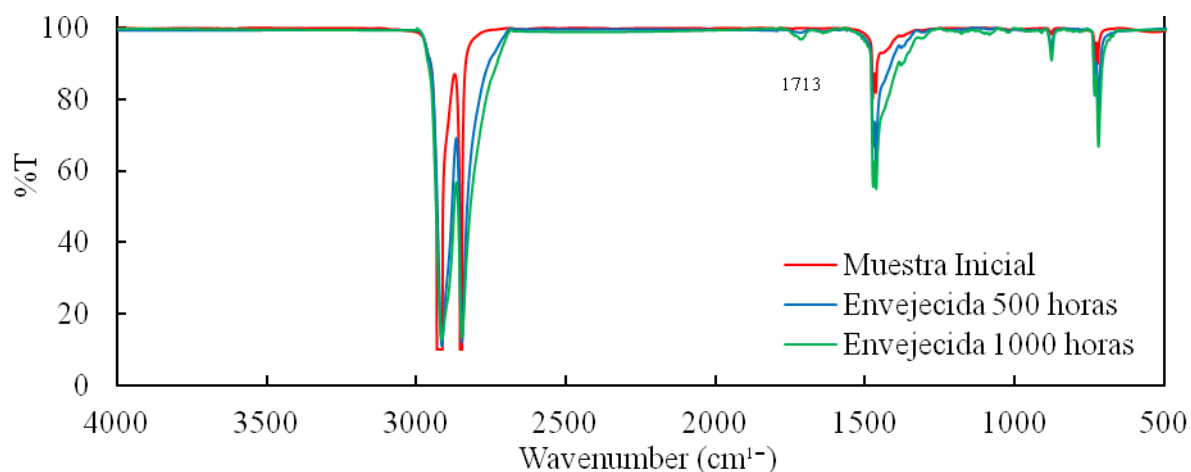


Figura 4. Espectros infrarrojos en modo ATR de la cubierta plástica del racimo de las bananas, muestra MC4, (espectro rojo) muestra inicial, (espectro azul) muestra envejecida durante 500 horas y (espectro verde) muestra envejecida durante 1.000 horas

### **Etapas y condiciones de operación para el reciclado mecánico.**

#### **Selección, clasificación y reducción de tamaño**

La selección y separación de los residuos se enfocó en las cubiertas de HDPE. Es pertinente señalar que la mayoría de los residuos durante su manipulación en las fincas, en especial en el desfunde y recolección, sufren desgarres aleatorios, como se puede observar en la Figura 5(a), que alteran su forma y dificultan su manejo en los posteriores procesos de reciclaje. De acuerdo con lo anterior, para facilitar el manejo de los residuos, se realizó la reducción de tamaño y se obtuvo hojuelas de plástico, como se puede observar en la Figura 5(b), de un  $d_{80}$  igual a 3,3 mm, tamaño que está dentro de los requerimientos demandados por la tecnología de procesamiento de extrusión [38].

**Lavado y secado.** El lavado de los residuos dio como resultado una buena apariencia del plástico, con un valor asintótico de la turbidez del agua de lavado tras 60 minutos de tratamiento, como se puede observar en las Figuras 5(c) y 6, respectivamente. No obstante, cabe resaltar que el incremento de la turbidez no es representativo a partir de los 40 minutos de tratamiento, por lo que, es factible considerar este tiempo como el adecuado para la mayor remoción de impurezas. Además, los resultados del enjuague que también se ilustra en la Figura 6, muestran una turbiedad asintótica a partir de los 5 minutos de tratamiento, cuyo valor es aproximadamente cinco veces menos que la máxima turbiedad del lavado, por tanto, es pertinente considerar innecesario el enjuague del plástico.

El secado al ambiente de los residuos, Figura 5(d), dio como mejor resultado una eliminación del 89% de la humedad, bajo un tiempo de secado de 6 horas, como se ilustra en la Figura 7. El valor de la humedad final fue del 1%, máximo residual que puede contener el plástico previo a su procesado [38]. En consecuencia, se considera que, no es indispensable un secado térmico para disminuir al máximo la humedad de los residuos plásticos lavados, ya que, el delgado espesor de las cubiertas favorece la remoción de la humedad.

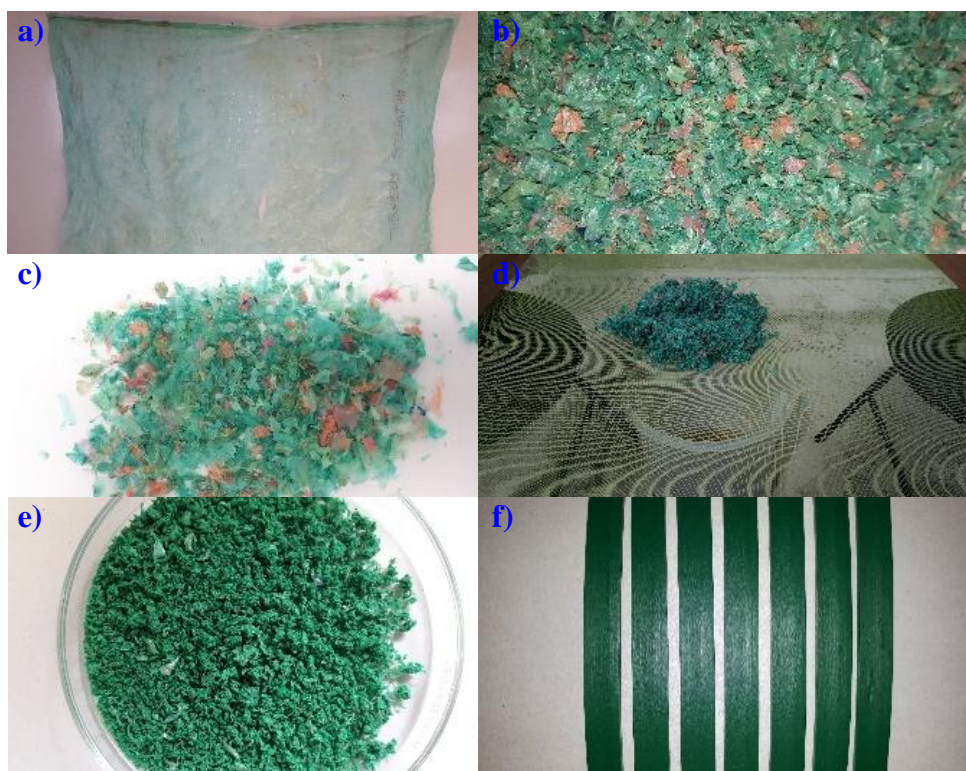


Figura 5. Etapas para el reciclaje mecánico de las cubiertas de los racimos de las bananas. (a) Estado inicial de los residuos, (b) Hojuelas de plástico triturado, (c) Apariencia final del plástico lavado, (d) Secado al ambiente, (e) Partículas aglutinadas (f) Producto de extrusión sin defectos visuales.

**Aglutinado y procesamiento.** La muestra seleccionada fue la MC8, debido a su mayor

disponibilidad gracias a los convenios con los agricultores. Previo al reprocesado, se redujo de tamaño al material plástico y se obtuvieron partículas aglutinadas, Figura 5(e), de mayor densidad aparente para disminuir la estática del material triturado.

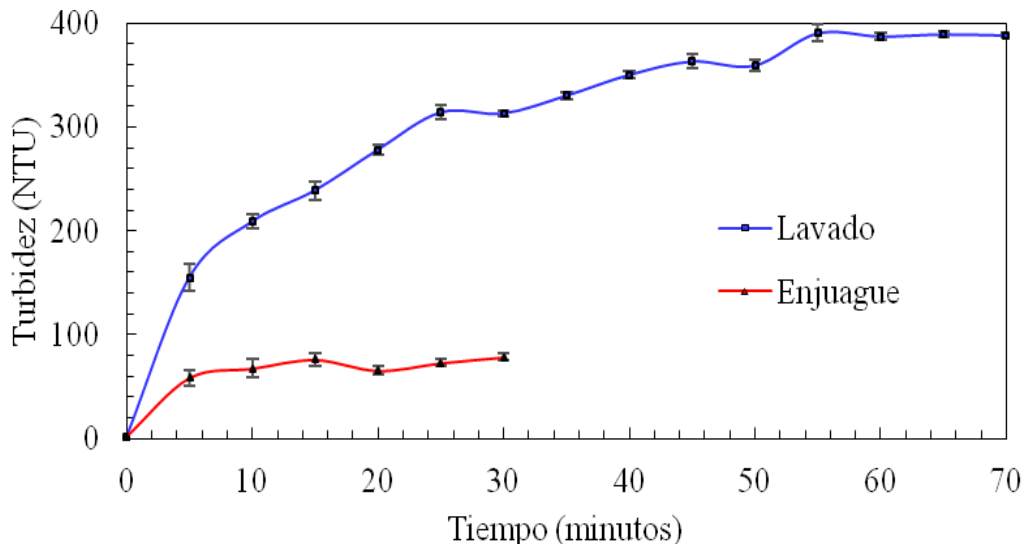


Figura 6. Turbiedad del agua, producto del lavado y enjuague de los residuos de las cubiertas plásticas de los racimos de las bananas.

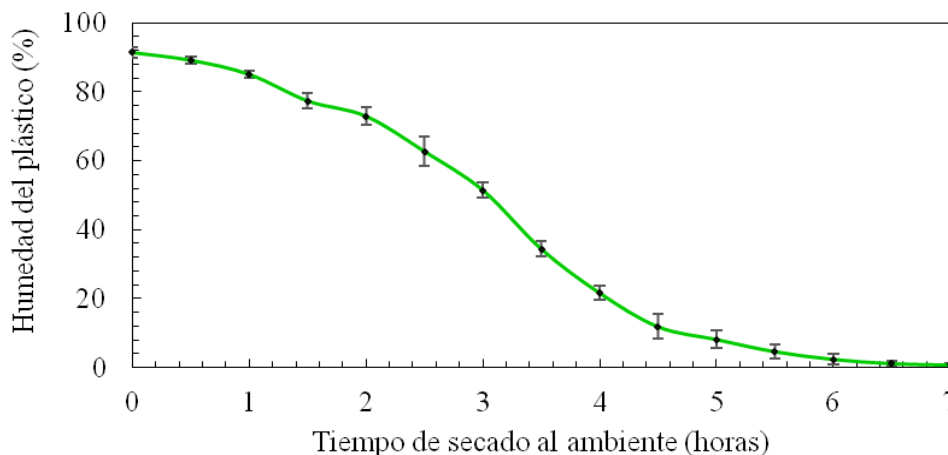


Figura 7. Pérdida de la humedad en función del tiempo de secado de los residuos lavados de las cubiertas plásticas de los racimos de las bananas

Las condiciones de procesamiento por extrusión a escala laboratorio se determinaron en función del tipo de plástico predominante, HDPE. Las pruebas preliminares con material virgen se realizaron bajo un perfil de temperatura bibliográfico desde los 170 hasta los 250°C y con bajas velocidades de husillo, a partir de 20 r.p.m. [32, 57, 58]. Las mejores condiciones encontradas para el reprocesado por extrusión se muestran en la Tabla 6, referidas a la obtención de un material extruido sin defectos visuales; como burbujas o piel de naranja, como se observa en la Figura 5(f).

Tabla 6. Condiciones de procesamiento por extrusión del plástico de las cubiertas de los racimos de las bananas.

<i>Zona de la extrusora</i>	Alimentación		Compresión				Dosificación		Boquilla
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
<i>Perfil de temperaturas</i> (°C)	180	190	200	210	220	230	240	245	250
<i>Velocidad de giro de los husillos (r.p.m.)</i>					50				

**Caracterización del producto obtenido.** El espectro infrarrojo de la muestra reprocesada, a parte de las bandas características de mayor y menor intensidad del material, así como de las bandas de la carga identificada previamente, no presentó ninguna señal de oxidación que evidencie algún cambio significativo en la estructura del material extruido.

**Obtención de productos de material reciclado.** Se obtuvieron dos tipos de perfiles de extrusión, en forma de cinta y de sección transversal circular “espagueti” para hacer pellets, Figura 8.



Figura 8. Perfiles de extrusión a partir del material plástico de las cubiertas de los racimos de las bananas

Los resultados indican que el tratamiento termomecánico de la extrusión bajo dos ciclos de reprocesamiento, causa efectos significativos únicamente en el alargamiento a la rotura del material. En particular, este parámetro en la muestra MC8, Figura 9, revela una pérdida progresiva severa, tanto que en el segundo ciclo se pierde el 43% respecto del primer reprocesado del material, mientras que, en el tercer ciclo, se registra una pérdida del 57 %, que de acuerdo con el criterio de la Norma Española UNE-EN 13206, el material se consideraría degradado [48, 49].

Con la finalidad de atenuar la degradación por efecto del tratamiento termomecánico de la extrusión, se recomienda el reprocesamiento a bajas velocidades de giro de los husillos [33, 35], ya que la extensión de las reacciones de degradación del polímero (generalmente radicales peróxidos, quienes extraen átomos de hidrógeno del polímero), es fuertemente dependiente de la energía



aportada por el cizallamiento en el interior de la extrusora [32, 33, 36, 58]. La estabilización de estos efectos puede realizarse mediante el uso de antioxidantes fosforados y/o fenólicos [32, 36, 37, 58].

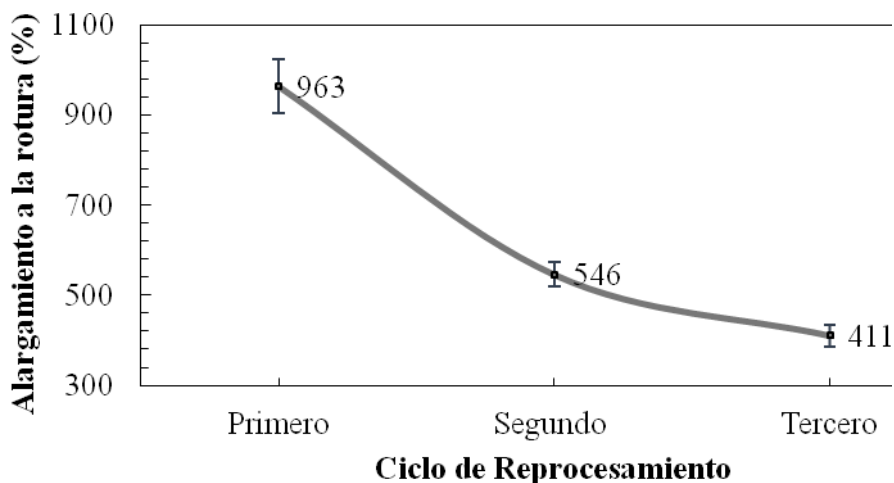


Figura 9. Alargamiento a la rotura del producto de extrusión en forma de perfil de cinta del primer, segundo y tercer reprocesado de la muestra MC8

Finalmente, cabe resaltar que, independientemente de los cambios en el MFI, respecto del mecanismo teórico de degradación, se observa una tendencia fija en la disminución del alargamiento de la rotura, lo cual concuerda con el criterio de la Norma Española UNE-EN 13206 [48, 49], que es el principal parámetro sugerido para el seguimiento de la degradación.

**Procesamiento de mezclas de matriz reciclada con material virgen.** Los resultados demuestran que el efecto de la incorporación de material virgen en el material reciclado, incrementa cada uno de los parámetros evaluados de las propiedades mecánicas de tracción en la muestra MC8. El parámetro que mayor efecto experimenta es el alargamiento a la rotura, en particular, se reporta una diferencia estadísticamente significativa al adicionar 30% en masa de material virgen, que genera un incremento del 33% respecto del material reprocesado con 0% de material virgen, Figura 10. Este resultado se corrobora teóricamente con las diferencias en el MFI de los componentes [59, 61], ya que, al mezclar material virgen de mayor peso molecular, [MFI (5 kg; 190°C) = 0,4 g/10 min], dentro de una matriz fluida y ordenada, [MFI (5 kg; 190°C) = 1,7 g/10 min y  $T_m = 136,7^\circ\text{C}$ ] [52], se genera un efecto sinérgico que se evidencia en el aumento del alargamiento a la rotura [59, 65], debido a que el menor tamaño de las cadenas de la matriz permite una buena mezcla con las cadenas de mayor longitud del material virgen [52, 65]. No obstante, es pertinente resaltar que, a pesar del incremento en el alargamiento a la rotura al adicionar 10 y 20% de material virgen, el efecto estadísticamente no es significativo.

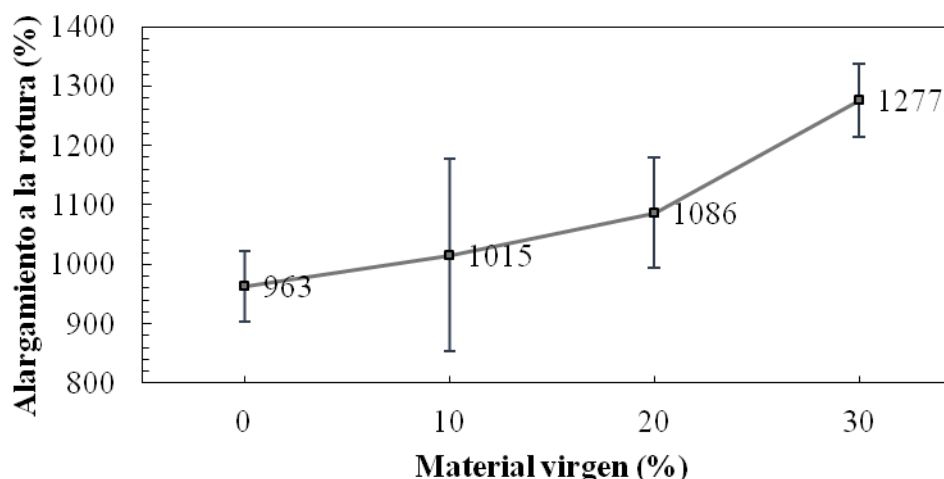


Figura 10. Alargamiento a la rotura del producto de extrusión de las mezclas entre el aglutinado de la muestra MC8 con material virgen.

Por otra parte, pese a que se observa diferencias estadísticamente representativas tanto en el módulo de elasticidad como en la resistencia a la tracción. La magnitud de su cambio no es sustancial, ya que el incremento máximo que se registra es del 11% en ambos parámetros al adicionar 30% de material virgen, que teóricamente también es resultado de la reducción del MFI en el producto de las mezclas [52, 59–61].

## CONCLUSIONES

La caracterización de los residuos reveló que el material predominante corresponde a polietileno de alta densidad.

La determinación del nivel de contaminación referida al contenido de pesticidas remanentes confirmó la categorización del residuo como no peligroso, e indican la presencia de 2 pesticidas, chlorothalonil (organoclorado, máx. 1,10 ppm) y chlorpyrifos (organofosforado, máx. 12,00 ppm).

La evaluación del nivel de degradación evidenció que la pérdida de propiedades mecánicas de tracción del material expuesto es inferior al 50%, que de acuerdo con el criterio de la Norma Española UNE–EN 13206, el material no está degradado y es factible su reciclado directo.

Se establecieron siete etapas del proceso de reciclaje mecánico a escala laboratorio, entre ellas: selección y clasificación en función del tipo de material (HDPE), reducción de tamaño a 3,3 mm, lavado bajo agitación mecánica únicamente con agua y secado al ambiente, aglutinado, reprocesamiento con un perfil de temperaturas entre 180 a 250°C y velocidad de husillo de 50 r.p.m., y caracterización del material obtenido.

Se obtuvieron dos tipos de perfiles de extrusión del material reciclado, en forma de cinta y

de sección transversal circular “espagueti”. La evaluación de sus propiedades mecánicas de tracción bajo dos ciclos de reprocesado mostró que el material llega a perder el 50% de su alargamiento a la rotura en el tercer ciclo de reprocesamiento, que de acuerdo con el criterio de la *Norma Española UNE-EN 13206*, el material se considera degradado.

El procesamiento de mezclas de matriz reciclada con material virgen mostró el mejor resultado con la muestra MC8, reportando un incremento estadísticamente significativo en el alargamiento a la rotura del 33% respecto del primer reprocesado del material, al adicionar 30% en masa de material virgen.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen a la Escuela Politécnica Nacional por el financiamiento otorgado para la realización del Proyecto Semilla EPN-PIS-17-07 “Aprovechamiento de los residuos provenientes de las cubiertas plásticas de los racimos de bananas (*Musa paradisiaca*) mediante reciclaje mecánico”.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ministerio de Comercio Exterior. Informes Sectoriales. *Informe Sector Bananero Ecuatoriano* 2017; 50.
- [2] INEC. *Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua (ESPAC) 2018*. Quito: Instituto Nacional de Estadística y Censos (INEC), 2018.
- [3] Asher S. Commercial Applications of Bioplastics. *Introd to Bioplastics Eng* 2016; 227–249.
- [4] Coltro L, Karaski TU. Environmental indicators of banana production in Brazil: Cavendish and Prata varieties. *J Clean Prod* 2019; 207: 363–378.
- [5] Soorianathasundaram K, Narayana C, Paliyath G. Bananas and Plantains. *Encycl Food Heal* 2016; 320–327.
- [6] Iriarte A, Almeida M, Villalobos P. Carbon footprint of premium quality export bananas: Case study in Ecuador, the world’s largest exporter. *Sci Total Environ* 2014; 472: 1082–1088.
- [7] Roibás L, Elbehri A, Hospido A. Evaluating the sustainability of Ecuadorian bananas: Carbon footprint, water usage and wealth distribution along the supply chain. *Sustain Prod Consum* 2015; 2: 3–16.
- [8] Thompson A. Banana (*Musa spp.*). *Postharvest Biol Technol Trop Subtrop Fruits* 2011; 216–244.
- [9] Briassoulis D, Hiskakis M, Babou E. Technical specifications for mechanical recycling of agricultural plastic waste. *Waste Manag* 2013; 33: 1516–1530.
- [10] INIAP. *Fortalecimiento de pequeños productores de banano orgánico; integración de actores, manejo sostenible de plagas y estrategias de salud de suelos*. Quito: Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), 2016.
- [11] Pro Ecuador. *Anuario de exportaciones del sector asociativo y comercio justo*. Quito, 2017.
- [12] Vox G, Loisi R, Blanco I, et al. Mapping of Agriculture Plastic Waste. *Agric Agric Sci Procedia* 2016; 8: 583–591.
- [13] León L. La sostenibilidad ambiental en el sector productivo bananero del cantón Machala. *Conf Proceedings – Cent Investig la Univ Técnica Machala* 2017; 1: 6–8.
- [14] Córdova X. *Factibilidad de una Pyme productora y comercializadora de perfiles de plástico a base de material reciclado*. Universidad Católica de Santiago de Guayaquil, 2018.
- [15] García R, López L, Minuche J. Plan de gestión ambiental de desechos sólidos en la empresa productora de banano, Herederos Coronel, del cantón Machala, Ecuador. *Univ y Soc* 2017; 9: 100–105.
- [16] Maridueña L. *Estudio de Impacto Ambiental Ex Post Bananera Glice S.A.* Guayaquil, 2017.
- [17] Arango A. *Efectos Ambientales ocasionados por la técnica del embolsado de plátano en la producción agrícola del municipio de Ulloa – Valle*. Universidad de Manizales, 2015.
- [18] Zenner I, Peña F. Plástico en la Agricultura: Beneficio y Costo Ambiental: Una Revisión. *Rev UDCA Actual y Divulg Científica* 2013; 16: 139–150.
- [19] Ministerio del Ambiente. *Acuerdo Ministerial 021. Gestión integral de desechos plásticos de uso agrícola*. Quito, 2013.
- [20] Ministerio del Ambiente. *Acuerdo Ministerial 019. Políticas generales para la gestión integral de plásticos en el Ecuador*. Quito, 2014.
- [21] Naranjo A. *La otra guerra: La situación de los plaguicidas en el Ecuador*. Quito, 2017.
- [22] Peter H, Kundi M, Ludwig H, et al. *Estudio sobre plaguicidas y el banano*. Viena, 2016.

- [23] Santos J, Segura M, Sanmartín D, et al. Efectos de los fungicidas organofosforados y carbamatos en la salud de los escolares Effects of organophosphate and carbamate fungicides in school health. *Rev Cienc UNEMI* 2015; 8: 62–67.
- [24] JAD. Manejo Residuos Plásticos en la Industria del Banano. 2017; 1–25.
- [25] París L, González M. Caracterización de los materiales plásticos reciclados provenientes de la industria bananera empleados para la elaboración de madera plástica. *Rev Latinoam Metal y Mater* 2009; 1: 1453–1460.
- [26] Aguirre J, Narváez S, Bernal M, et al. Contaminación de operarios con Clorpirifos, por práctica de “Embolsado” de banano (*Musa sp.*) en Urabá, Antioquia. *Rev Luna Azul la Univ Caldas* 2014; 38: 191–217.
- [27] INEN. *Disposición de productos plásticos en desuso provenientes del sector agrícola. Requisitos. NTE INEN 2588:2012*. Quito: Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN), 2012.
- [28] Ministerio del Ambiente. *Acuerdo Ministerial 142. Listados nacionales de sustancias químicas peligrosas, desechos peligrosos y especiales*. Quito, 2012.
- [29] Cadena F, Fernández-Berridi M, Irusta L, et al. *Manual de reciclaje de plásticos de invernadero*. Primera. Quito: Unidad de Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional, 2012.
- [30] Tzankova N, La Mantia F, Acierno D, et al. Characterization and reprocessing of greenhouse films. *Polym Degrad Stab* 2001; 72: 141–146.
- [31] Rouillon C, Bussiere P, Desnoux E, et al. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polym Degrad Stab* 2016; 128: 200–208.
- [32] Scheirs J. *Compositional and Failure Analysis of Polymers*. First. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2000.
- [33] Rauwendaal C. *Polymer Extrusion*. Four. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2001.
- [34] Jin H, Gonzalez-Gutierrez J, Oblak P, et al. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene. *Polym Degrad Stab* 2012; 97: 2262–2272.
- [35] Hussein I, Ho K, Goyal S, et al. Thermomechanical degradation in the preparation of polyethylene blends. *Polym Degrad Stab* 2000; 68: 381–392.
- [36] Jakubowicz I, Enebro J. Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polym Degrad Stab* 2012; 97: 316–321.
- [37] Maris J, Bourdon S, Brossard J, et al. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polym Degrad Stab* 2018; 147: 245–266.
- [38] Brandrup J, Bittner M, Michaeli W, et al. *Recycling and Recovery of Plastics*. First. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1996.
- [39] Naranjo AC, Del Pilar M, Osswald T, et al. *Plastics Testing and Characterization*. First. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2008.
- [40] Gulmine J, Janissek P, Heise H, et al. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym Test* 2002; 21: 557–563.
- [41] Woebcken W. *Saechtling International Plastics Handbook for the Technologist, Engineer and User*. Third. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1995.
- [42] Brandrup J, Immergut E, Grulke E. *Polymer Handbook*. Fourth. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [43] Secretaría del Ambiente del DMQ. Propuesta Norma Técnica de Desechos Peligrosos y Especiales. *Bibl Digit la Secr del Ambient del Dist Metrop Quito* 2013; 1–9.
- [44] ABNT NBR 10004. Norma Brasileira ABNT NVR 10004, Resíduos sólidos – Classificação. *Assoc Bras Normas Técnicas* 2004; 2: 67,68.
- [45] The Japan Food Chemical Research Foundation. Maximum Residue Limits (MRLs) List of Agricultural Chemicals in Foods. *Residue Limits of Agricultural Chemicals* 2019; Agricultural Chemical: CHLOROTHALONIL, CHLORPYRIFOS.
- [46] Electronic Code of Federal Regulations (eCFR). Part 180 – Tolerances and Exemptions fro Pesticide Chemical Residues in Food. *Title 40 – Protection of Environment. Chapter I – Environmental Protection Agency. Subchapter E – Pesticide Programs* 2019; Subpart C—Specific Tolerances §180.275, §180.342.
- [47] FAO. *Evaluation of pesticide residues for estimation of maximum residue levels and calculation of dietary intake. Training manual*. Four. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations: FAO Plant Production and Protection Paper 224, 2016.
- [48] Díaz T, Espí E, Fontecha A, et al. *Los Filmes Plásticos en la Producción Agrícola*. First. Madrid: Repsol YPF – Mundi–Prensa, 2001.
- [49] UNE–EN 13206. Norma Española. Plásticos. Películas termoplásticas para cubiertas para su utilización en agricultura y horticultura. *Asoc Española Norm* 2017; ANAIP–COFA: 10.
- [50] Briassoulis D, Aristopoulou A, Bonora M, et al. Degradation Characterisation of Agricultural Low–density Polyethylene Films. *Biosyst Eng* 2004; 88: 131–143.
- [51] Celina M. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime

- prediction. *Polym Degrad Stab* 2013; 98: 2419–2429.
- [52] Belofsky H. *Plastics: Product Design and Process Engineering*. First. Munich: Carl Hanser Verlag, 1995.
- [53] Ezrin M. *Plastics Failure Guide. Cause and Prevention*. Second. Munich: Carl Hanser Verlag, 2013. Epub ahead of print 2013. DOI: 10.3139/9783446428829.fm.
- [54] Schnabel W. *Polymer Degradation. Principles and Practical Applications*. First. Munich: Hanser Publishers, 1992.
- [55] Fairbrother A, Hsueh H, Kim J, et al. Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene. *Polym Degrad Stab* 2019; 165: 153–160.
- [56] Stark NM, Matuana LM. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polym Degrad Stab* 2004; 86: 1–9.
- [57] Osswald T, Baur E, Brinkmann S, et al. *International Plastics Handbook. The Resource for Plastics Engineers*. First. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2006.
- [58] Mariani P, Carianni G, Menconi F, et al. Correlation between processability and properties of a high density polyethylene by a rheological approach. *Macromol Chem Phys* 2002; 203: 1602–1605.
- [59] Brydson J. *Plastics Materials*. Seventh. Oxford: Butterworth–Heinemann, 1999.
- [60] Harper C. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*. Third. New York: McGraw–Hill, 1996.
- [61] Hellerich W, Harsch G, Haenle S. *Guía de materiales plásticos. Propiedades, ensayos, parámetros*. First. Barcelona: Hanser Editorial, 1989.
- [62] Brazel C, Rosen S. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. Third. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [63] Osswald T, Menges G. *Materials Science of Polymers for Engineers*. First. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1996.
- [64] Tanzi M, Farè S, Candiani G. Mechanical Properties of Materials. *Found Biomater Eng* 2019; 105–136.
- [65] Rauwendaal C. *Polymer Mixing: A Self–Study Guide*. First. Munich: Carl Hanser Verlag, 1998.