



BOLETÍN ELECTRÓNICO INFORMATIVO SOBRE PRODUCTOS Y RESIDUOS QUÍMICOS

Año 3 N° 23, Marzo, 2007

Responsable: Ing. Jorge Eduardo Loayza Pérez
FQIQ. UNMSM. Lima. Perú

El *Boletín Informativo sobre Productos y Residuos Químicos* se publica mensualmente para dar a los lectores una visión integral y actualizada del manejo ecológicamente racional de los productos y residuos químicos, con la finalidad de proteger la salud y el ambiente.

ORGANOCOLORADOS (PRODUCTOS COMERCIALES)

A continuación se presentan los nombres comunes (con el número CAS entre paréntesis) y los nombres comerciales de los principales plaguicidas organoclorados (considerados como Contaminantes Orgánicos Persistentes COP según el Convenio de Estocolmo).



Figura N° 1 Docena sucia (www.raaa.org)

- **ALDRINA (309-00-2):** Aldrec, Aldrex, Aldrite, Aldrosol, Altos, Drinox.
- **CLORDANO (57-74-9):** Aspon, Corodan, Dowchlor, Niran, Octachlor.
- **DIELDRINA (60-57-1):** Alvit, Dieldrite, Dieldrix, Panoram, D-31, Quintox.
- **ENDRINA (72-20-8):** Endrex, Hexadrín, Isodrín, Epoxide, Mendrín.
- **HEPTACLORO (76-44-8):** Drinox, Agroceres, Heptagran, Heptamak, Heptamul, Soleptax.
- **HEXACLOROBENCENO (HCB) (118-74-1):** Amaticin, Anticarie, Granos, Sanocide.
- **MIREX (2385-85-5):** GC 1283, Dechlorane, Ferrimicide.
- **TOXAFENO (8001-35-2):** Attac4-2, Camphechlor, Lelipax, Motox, Strobane-T, Texadust, Toxakil.
- **DDT (50-29-3):** Agritan, Azotox, Deoval, Gyron.

PLAGUICIDAS: ORGANOCOLORADOS

Los plaguicidas químicos modernos, que incluyen más de tres generaciones, marcaron un hito en la lucha contra los insectos de los alimentos. El primer insecticida fue el para-diclorodifeniltricloroetano, conocido como DDT, el cual se puso a prueba durante la Segunda Guerra Mundial con la finalidad de controlar el tifus y la malaria. Gracias al éxito obtenido durante esos años, el químico suizo Paul Muller, su descubridor, recibió en el año 1948 el Premio Nobel de Medicina y Fisiología. Luego de este conflicto bélico el DDT se convirtió en el primer insecticida empleado para uso agrícola. (Sobre temas afines ver también el Boletín N° 17).

Una nueva generación de insecticidas fue también de compuestos organoclorados pero de una estructura muy diferente al DDT. Estos compuestos son los ciclodienos (Ver Figura N° 2), que actúan como neurotoxinas en los insectos y se forman mediante una reacción de adición entre una molécula de olefina y el perclorociclopentadieno.

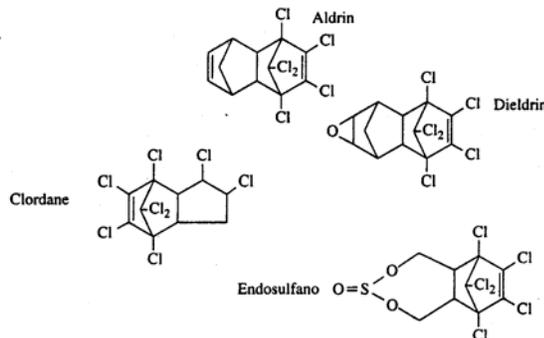


Figura N° 2 Ciclodienos

Estos compuestos tuvieron una amplia aplicación, especialmente el toxafeno, una mezcla compleja originada por reacción entre el hidrocarburo de origen natural, el canfeno, y el cloro (Ver Figura N° 3).

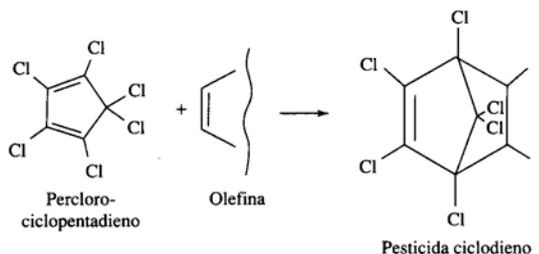


Figura N° 3 Formación de un ciclodieno (Condensación Diles-Alder)

Fuente: Spiro Thomas G., Stigliani William M., *Química Medioambiental*. Segunda Edición. Pearson Educación S.A. Madrid, 2004. Páginas 391 a 394

TOXICIDAD DE LOS PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS

Los plaguicidas organoclorados se absorben en varios grados en el intestino, pulmón y piel. La eficiencia de absorción dérmica es variable. El hexaclorociclohexano, incluido el lindano; los ciclodiénicos (aldrín, endrín, clordano, heptacloro) y el endosulfán son absorbidos eficientemente a través de la piel, mientras que la eficiencia en la absorción cutánea del DDT, dicofol, metoxicloro, toxafeno, mirex y kepona es considerablemente menor.



Foto N° 1 Fumigadores aplicando DDT (Fuente: newsimg.bbc.co.uk)

La absorción gastrointestinal, y probablemente la cutánea, de los organoclorados, aumenta con la grasa y los disolventes de la grasa. Aunque la mayoría de los organoclorados sólidos no son altamente volátiles, los plaguicidas en aerosol o las partículas de polvo atrapadas en la mucosa respiratoria (y posteriormente ingeridas) pueden ser vehículos para una absorción gastrointestinal de importancia.

Después de la exposición a algunos organoclorados (en particular el DDT), una parte importante de la dosis absorbida se almacena en el tejido graso, como compuesto principal inalterado. La mayoría de los plaguicidas organoclorados son, en cierto grado, desclorados, oxidados y, después, conjugados. La ruta principal de la excreción es biliar, aunque todos los organoclorados producen metabolitos urinarios medibles.

Fuente: Morgan Donald, Diagnóstico y tratamiento de los envenenamientos por plaguicidas. EPA. Cuarta Edición. 1989. (Biblioteca: FQIQ-UNMSM-Lima-Perú)

BIOACUMULACIÓN Y COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN

Los compuestos orgánicos en general y los plaguicidas organoclorados en particular se acumulan en los tejidos grasos, si su solubilidad es mayor en grasas que en agua. Las grasas son sustancias químicas complejas cuya composición varía según el tipo de tejido y organismo. De ensayos experimentales, se sabe que la solubilidad de los compuestos orgánicos en grasas es similar a su solubilidad en octanol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$.

Con la finalidad de comparar distintos compuestos consiste en determinar la solubilidad relativa de los compuestos en grasas y agua mediante el empleo del coeficiente de distribución del compuesto en octanol y agua, $K_{ow} = (S)_o / (S)_w$, donde $(S)_o$ y $(S)_w$ son las concentraciones en el equilibrio del compuesto S en octanol y agua respectivamente. En la Tabla N° 1 se incluyen los valores de K_{ow} de algunos plaguicidas (pesticidas), expresados como log K_{ow} .

Tabla N° 1 Solubilidad relativa en grasas y agua de plaguicidas organoclorados

Plaguicida organoclorado	Solubilidad en agua (mg/L)	Coefficiente de partición octanol/agua (log K_{ow})
DDT	0,0028	6,0
Aldrín	0,08	5,8
Clordano	0,20	5,1
Kepona	3,71	4,9
Mirex	0,05	6,4

Fuente: Valores medio procedentes de D. Mackay et al. (2000). Physical-Chemical Properties and Environmental Fate Handbook

En el caso de los plaguicidas organoclorados estos valores oscilan entre $10^{4,9}$ y $10^{6,4}$, lo que indica su mayor solubilidad en octanol y explica su rápida bioacumulación.

La tendencia a la bioacumulación se expresa con el factor de bioacumulación, que representa la relación de concentraciones del compuesto en el organismo y en el agua circundante. Este factor es normalmente inferior al K_{ow} ya que depende de la velocidad de ingestión y eliminación. Cuando el K_{ow} es elevado la velocidad de eliminación nunca iguala a la de ingestión, y la bioacumulación aumenta con la edad del organismo. Sin embargo cuando el K_{ow} es extremadamente grande (por ejemplo, para el Mirex es $10^{6,4}$), el compuesto tiende a absorberse en el sedimento, reduciéndose su acumulación en el organismo.

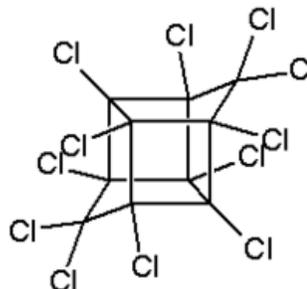


Figura N° 4 Estructura química del Mirex

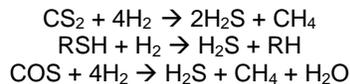
Fuente: Spiro Thomas G., Stigliani William M., *Química Medioambiental*. Segunda Edición. Pearson Educación S.A. Madrid, 2004. Páginas 395 a 396

DESULFURIZACIÓN DEL GAS NATURAL

El gas natural contiene el azufre en forma de sulfuro de hidrógeno H_2S , bisulfuro de carbono CS_2 , sulfuro de carbonilo COS , mercaptanos (principalmente etilmercaptano C_2H_5SH) cuyas cantidades están en el rango típico de 5 a 30 mg/m^3 .

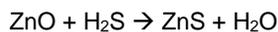


El proceso se realiza en dos etapas. En la primera los compuestos orgánicos sulfurados se someten a hidrogenación formando el H_2S en presencia de un catalizador de cobalto y molibdeno en el intervalo de temperaturas de 350 a 450 $^{\circ}C$ y con una velocidad en volumen de 1000 h^{-1} según las siguientes reacciones:



En la segunda etapa el H_2S se absorbe por adsorbentes sólidos o por absorbentes líquidos. Para eliminar el H_2S , en calidad de absorbentes sólidos se utiliza el carbón activado, el hidróxido de hierro o el óxido de zinc y como absorbentes líquidos se emplean: agua amoniacal, etanolaminas, soluciones de carbonatos, etc,

En la industria del nitrógeno se usa con mayor frecuencia la purificación usando el óxido de zinc a una temperatura entre 350 y 400 $^{\circ}C$ y una velocidad en volumen de 2000 h^{-1} , según la reacción:



A una temperatura entre 400 y 500 $^{\circ}C$ esta reacción es prácticamente irreversible.

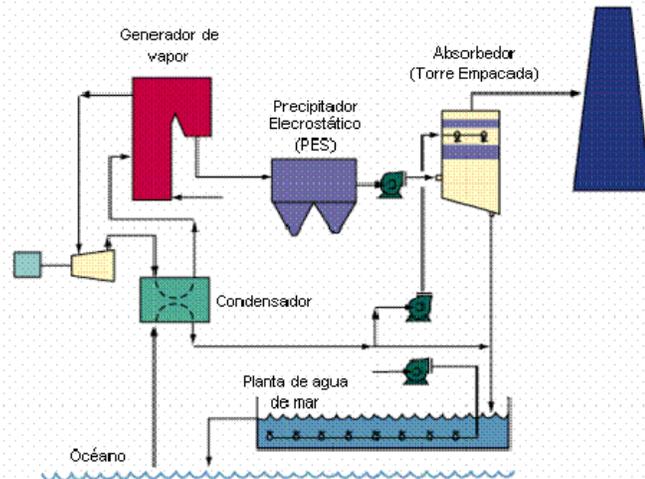
Fuente: Mujilionov I., Tecnología Química General (Tomo 2) MIR. Moscú. 1985. Páginas 44-45.

DESULFURIZACIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN POR AGUA DE MAR

El proceso de desulfurización por agua de mar utiliza las propiedades inherentes al agua marina para absorber y neutralizar el dióxido de azufre (SO_2). El agua de mar esta disponible en grandes cantidades en las plantas generadoras de energía situadas en la costa y es utilizada como agua de enfriamiento en los condensadores. Luego de pasar por los mismos, el agua de mar se reutiliza para controlar las emisiones de SO_2 .

La absorción del SO_2 ocurre en una torre empacada, donde parte del agua de enfriamiento utilizada y el gas, se ponen en contacto, en contracorriente No se necesita agregar ningún tipo de reactivo químico.

El agua de mar es alcalina por naturaleza, y tiene una gran capacidad de neutralización de los ácidos formados por la absorción del SO_2 . El efluente ácido absorbido fluye por gravedad hasta la planta de tratamiento de agua de mar Allí se mezcla con el resto del agua de mar proveniente de los condensadores y se oxida hasta que el azufre toma la forma de sulfato (SO_4^{2-}), inocuo y soluble. Esta oxidación se produce por una aireación, antes que el agua tratada sea devuelta al mar. Los sulfatos son ingredientes naturales del agua de mar y solo hay un pequeño aumento de concentración de los sulfatos en el agua de mar que se descarga en el océano. Este aumento está dentro de las variaciones naturales del agua de mar y a corta distancia del punto de descarga esta diferencia ya es indetectable. Debido a que en este proceso el agua de mar pasa una sola vez por el sistema, el gas se enfriará aun más cuando pasa por el absorbedor. Generalmente, es necesario volver a calentar el gas antes de ser descargado a la atmósfera, para lo que se instala un intercambiador de calor. También se pueden utilizar chimeneas húmedas. El sistema de desulfurización por agua de mar es, químicamente, bastante similar al sistema de desulfurización húmeda piedra caliza/ yeso, con la excepción de que no utiliza ningún reactivo sólido y no es necesario realizar la colección o precipitación de sólidos. Por esto, el sistema exhibe un desempeño similar, y es capaz de alcanzar niveles de emisión exigentes en combustibles de bajo contenido de azufre.



Fuente: Alain Hill, **Reduciendo emisiones de óxidos de azufre en plantas de generación de energía**. ALSTOM, Environmental Control Systems Levallois-Perret (Paris), Francia. Presentado en la Conferencia: "Exploring Power Plant Emissions Reduction – Technologies & Strategies", Londres, Reino Unido, 23-24 Mayo 2005. El documento completo puede encontrarse en: <http://www.conae.gob.mx/work/sites/CONAE/resources/>

MATERIALES COMÚNMENTE UTILIZADOS EN ESTABILIZACIONES

El término aglomerante se utiliza para aquellos reactivos que aumentan la resistencia asociada a la estabilización. El término sorbente se utiliza para aquellos reactivos que principalmente retienen los contaminantes en la matriz estabilizada.

A continuación se describe la aplicación del **CEMENTO** (usado para las construcciones) como material estabilizante.

Este aglomerante se mezcla con el residuo y en caso de que el residuo no tenga agua suficiente se añade agua para su hidratación. Esta hidratación origina una estructura cristalina, de aluminio-silicato cálcico, formando una masa dura, monolítica de aspecto rocoso.

Este tipo de estabilización se adapta mejor a los residuos inorgánicos, fundamentalmente los que contienen metales pesados. Como resultado del elevado pH del cemento, los metales son retenidos como hidróxidos insolubles o carbonatos. Los estudios demuestran que el plomo, cobre, zinc, estaño y cadmio probablemente se unen a la matriz por fijación química, formando compuestos insolubles, mientras que el mercurio es retenido por microencapsulación física.

Los contaminantes orgánicos interfieren el proceso de hidratación y no son fáciles de estabilizar, para mejorar esto se pueden incorporar junto con el cemento: arcillas modificadas orgánicamente o naturales, vermiculita y silicatos de sodio solubles. Además los contaminantes orgánicos reducen la resistencia final y la formación de la estructura cristalina originando un material más amorfo.

Fuente: Botasso et al. **Utilización de residuos industriales en la obra vial. Experiencias del LEMaC**

e-mail: lemac@frlp.utn.edu.ar

www.frlp.utn.edu.ar/lemac/Publicaciones/

En el Boletín N° 24:

Herbicidas: Glifosato. Química Verde.
Principios de la Green Chemistry.
Mecanismos para la estabilización de residuos peligrosos

ENCAPSULADO DE RESIDUOS PELIGROSOS

INTRODUCCIÓN

La estabilización de residuos peligrosos es un proceso por el cual la sustancia química peligrosa es convertida a una forma química más estable. La estabilización puede incluir una solidificación, cuando esta produce cambios químicos para reducir la movilidad de los contaminantes. Se puede definir la solidificación como un proceso por el cual ciertos materiales son adicionados a los residuos peligrosos para convertirlos en un sólido, para que además de reducir la movilidad del contaminante se pueda mejorar su manipulación y sus propiedades físicas. El proceso puede involucrar o no una unión entre los contaminantes presentes en el residuo peligroso y el material cementante.

MECANISMOS DESARROLLADOS EN LA ESTABILIZACIÓN

1.- Macroencapsulado. Es el mecanismo por el cual los constituyentes contaminantes del residuo peligroso quedan atrapados físicamente en una matriz estructural de mayor tamaño, es decir, quedan retenidos en los poros discontinuos del material estabilizante. Los contaminantes presentes en los residuos, estabilizados bajo este mecanismo, pueden aparecer en el medio ambiente si no se conserva la integridad de la masa, ya que esta puede descomponerse con el tiempo debido a las fenómenos ambientales, tales como: ciclos repetitivos de humectación y desecación o congelación y deshielo, penetración de fluidos de percolación y tensiones físicas de carga, quedando los compuestos inicialmente atrapados en libertad para migrar. El grado de macroencapsulado aumenta según el tipo y la energía por unidad de masa de la mezcla. Los estudios en laboratorio deben realizarse simulando las condiciones de mezcla en campo.

Fuente: BEFESA



Foto N° 1 Macroencapsulado de residuos peligrosos en un "sarcófago"

2.- Microencapsulado. En éste caso los constituyentes del residuo peligroso quedan atrapados en el interior de la estructura cristalina de la matriz solidificada a nivel microscópico, así si los materiales estabilizados se degradan a partículas de tamaño relativamente pequeño, la mayor parte del residuo peligroso permanece atrapado. Sin embargo al no estar el residuo alterado o ligado químicamente, la velocidad de liberación del contaminante de la masa estabilizada puede aumentar al disminuir el tamaño de partícula y quedar expuesta una superficie mayor. Se recomienda realizar estudios a nivel de laboratorio. (Ver otros mecanismos en el Boletín N° 24)

CONSULTAS Y SUGERENCIAS:

Dirigirse al Ing. Jorge Loayza (Oficina N° 222). Facultad de Química e Ingeniería Química. Pabellón de Química. Ciudad Universitaria. UNMSM. Lima. Perú. Correos electrónicos: jloayzap@yahoo.es / jloayzap@unmsm.edu.pe

Se autoriza la reproducción y difusión del material presentado, citando la fuente. (4)