



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

FOSFATO DE DIMETIL DICLORO VINILO

Carlos Choperena González

INGENIERO QUIMICO

1 9 7 3



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis
L.A.S. _____
C.D. _____
FECHA 1973
P.D.C. H. t. 68



QUIM 02

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE Prof.: Pablo Hope y Hope
VOCAL Prof.: Ramón Vilchis Zimbron
SECRETARIO Prof.: Luis E. Miramontes Cárdenas
1^{er} SUPLENTE Prof.: Jorge Mancarini Peniche
2^{do} SUPLENTE Prof.: Oscar H. Galván Felix

TEMA DESARROLLADO EN: Biblioteca Facultad de Química.

S U S T E N T A N T E: Carlos Choperena González.

ASESOR DEL TEMA : I. Q. Luis E. Miramontes Cárdenas

A M I S P A D R E S

Sr. Lorenzo Choperena V.

Sra. Soledad González de Ch.

A MIS MAESTROS

MI AGRADECIMIENTO A TODAS LAS
PERSONAS QUE MORAL O MATERIAL
MENTE CONTRIBUYERON A LA REA-
LIZACION DE ESTE TRABAJO.

A MIS AMIGOS

C A P I T U L O S .

- I.- INTRODUCCION
- II.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL INSECTICIDA FOSFATO DE DIMETIL DICLOROVINILO.
- III.- METODOS DE OBTENCION DEL INSECTICIDA FOSFATO DE DIMETIL DICLOROVINILO.
- IV.- TOXICOLOGIA E HIGIENE INDUSTRIAL.
- V.- FORMULACIONES A BASE DEL INSECTICIDA FOSFATO DE DIMETIL DICLOROVINILO.
- VI.- BREVE ESTUDIO DE MERCADO.

CAPITULO I

INTRODUCCION

I N T R O D U C C I O N

La lucha contra los insectos en general constituye un amplio e importante problema en muy diversos aspectos pero, sobre todo destacan por su mayor importancia los relativos a la higiene, agricultura y economía.

Muchas enfermedades e infecciones son transmitidas al hombre y animales superiores por medio de los insectos, unas veces por simple contagio y otras precisando el agente patógeno su paso intermedio por el insecto, recordar las fiebres palúdicas, la fiebre amarilla, la enfermedad del sueño, la peste bubónica, el tifus, el cólera, la encefalitis, etc. El principal medio de combatir estas posibles epidemias consiste precisamente en destruir el vector del agente patógeno, o sea el insecto que lo transmite. La cifra de tres millones de personas que morían por año en el período de 1942 a 1952 a causa de fiebres palúdicas y enfermedades transmitidas por los mosquitos es un dato que no precisa más comentarios para comprender la enorme importancia de los insecticidas.(3).

En la vida doméstica sin llegar a ser todos agentes conocidos de transmisión de enfermedades, existe una fauna parásita de insectos altamente nocivos y perjudiciales:

las polillas, cucarachas, etc., aparte de las moscas, cuya posibilidad de transmisión de múltiples enfermedades contagiosas está ya demostrada. Su destrucción es necesaria en el hogar. (2).

En la agricultura, los parásitos destructores de los vegetales se cuentan por millares de especies y los daños que causan son casi incalculables, por ello, todo país debe dedicar atención al estudio de los métodos de combatirlos para evitar esas desastrosas plagas que periódicamente ponen en peligro el rendimiento agrícola de una zona o país.

La estimación de los daños que causan los insectos desde el punto de vista económico es algo asombroso, en Estados Unidos se calcula en 4 mil millones de dólares y el promedio mundial de 25 mil millones de dólares las pérdidas anuales.

Los insectos constituyen según Howard, el 90% de la fauna terrestre, desde el punto de vista numérico y de ellos una cantidad muy grande puede considerarse como animales perjudiciales a los cultivos.

La vida en la naturaleza se caracteriza por un perpetuo conflicto, una eterna lucha entre distintos seres, desde los grandes mamíferos a los insectos microscópicos. Existe un ritmo de destrucción cuya consecuencia es ese maravilloso equilibrio biológico que permite la permanencia de -

las especies, sin desarrollos exagerados de unas con respecto a otras.

El equilibrio que limita la vida y desarrollo excesivo de unos seres frente a otros, ha sido roto por el hombre. De un lado la vida humana en colonias compactas y condiciones antihigiénicas ofrece a ciertos parásitos un habitat ideal para su desarrollo y multiplicación y de otro la agricultura intensiva en zonas específicas de cultivo y profusión de la misma especie de planta, crea también ideales y espléndidas cosechas no sólo de la planta cultivada, sino de los insectos que sobre ella se desarrollan.

Los insecticidas modernos no son una panacea universal en la lucha contra los insectos, mucho se ha logrado, es cierto, pero aún queda mucha más por resolver. Los insectos también se defienden contra este nuevo tipo de agresión hasta ahora desconocida por ellos y lo mismo que las plantas - por selección natural crean variedades más resistentes contra sus antibióticos, igualmente los insectos y también por selección natural, crean variedades a la acción de ciertos insecticidas. (1).

Las causas de la exagerada multiplicación de los insectos perjudiciales en agricultura obedecen a varios factores; en primer lugar es el hombre indirectamente su princi-

pal favorecedor ya que el monocultivo ofrece a los insectos un habitat análogo a los medios de cultivo en que los bacteriólogos crían y desarrollan sus bacterias, favoreciendo exageradamente sus medios de vida. También el hombre favorece directamente la contaminación con el transporte de frutos o partes de plantas que contienen insectos. Hay que recordar la invasión de la dorifora en los patatares europeos, hasta que desembarcó en Alemania el primer cargamento de patata americana contaminada, el 27 de junio de 1817, dicha plaga no era conocida en Europa, pero luego en zonas concéntricas invadió Alemania, Francia, Italia, España, etc.

En la lucha contra los insectos perjudiciales el hombre ha ensayado diversos métodos que vienen practicándose desde épocas remotas. Desde el método mecánico o manual de recoger y destruir uno a uno los insectos, o cortar la -rama atacada, hasta los más modernos métodos biológicos, pero el único que parece grandemente efectivo y económico es el empleo de los insecticidas químicos. (4).

C A P I T U L O I I

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL INSECTICIDA

FOSFATO DE DIMETIL DICLOROVINILO

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

DEL INSECTICIDA D D V P

Nombre químico: Fosfato de O, O-Dimetil 2,2-Diclorovinilo

Sinónimos: DDVP, Diclorvos y Vapona.

Fórmula condensada: $C_4H_7O_4P Cl_2$

Fórmula estructural:

$$\begin{array}{ccc} CH_3O & & O & H \\ | & \diagdown & || & | \\ & & P-O-C & = CCl_2 \\ CH_3O & \diagup & & \end{array}$$

Peso molecular: 221.0

El insecticida DDVP tiene una pureza aproximada de 93%, el contenido de humedad y las impurezas metálicas especialmente el hierro, deben encontrarse reducidas al mínimo. (16).

Estado físico: Líquido a 20° C

Color: Incoloro a ligeramente ámbar.

Olor: Característico.

Densidad: 1.400 a 20 °C

Punto de ebullición: 87 °C, a 1 mm Hg.

Solubilidad: Es muy soluble en disolventes a base de hidrocarburos aromáticos como: Xileno, tolueno, etc., en disolventes clorados, alcoholes y cetonas, moderadamente soluble en diesel, querosinas y disolventes parafínicos. Poco soluble en agua, 1% aproximadamente a temperatura ambiente.

Punto de inflamación
copa abierta: 90°C

Índice de refracción: 1.452

ESTABILIDAD.

Es estable por un período de 18-24 meses bajo condiciones adecuadas de almacenaje, es estable en presencia de disolventes a base de hidrocarburos aromáticos y clorados. Se hidroliza en presencia de agua y es descompuesto por ácidos y bases fuertes. (13).

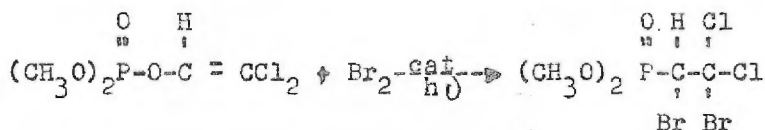
Acción Corrosiva.- Es corrosivo para el fierro negro y blanco. En ausencia de humedad no es corrosivo para el aluminio, níquel y acero inoxidable tipo 316.

No reacciona con teflón y polietileno aunque el polietileno de baja densidad es permeable a los vapores. No es corrosivo para el vidrio.

Hidrólisis.- Se descompone lentamente en presencia de agua, con álcalis la reacción se efectúa muy rápido para formar - fosfato de dimetilo y productos de reacción del dicloro acetaldehído. En medio ácido la reacción se efectúa lentamente formando ácidos organofosforados y dicloro acetaldehído.

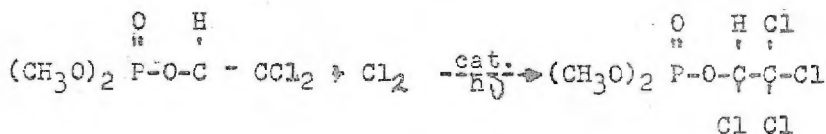


Halogenación.- Con el bromo se ataca a la doble ligadura, siendo necesario un catalizador.



El producto obtenido es un insecticida agrícola de gran importancia que se conoce con los nombres comerciales de Dibrom o Naled y de nombre químico Fosfato dibromo dicloro etilo.

En forma similar con el cloro se obtiene un compuesto con propiedades insecticidas, pero no es usado por su gran toxicidad, su LD₅₀ es de 5 mg/kg, el producto es fosfato de dimetil tetracloro etilo.



ESPECIFICACIONES DEL INSECTICIDA DDVP TECNICO.

| | <u>Mínimo</u> | <u>Máximo</u> |
|--|---------------|---------------|
| Contenido de DDVP* % en peso | 93.00 | - o - |
| Acidez % en peso calculada como H ₂ SO ₄ . | - o - | 0.10 |
| Contenido de agua % en peso | - o - | 0.06 |
| % en peso de material sólido insoluble en acetona | - o - | 0.05 |
| % de compuestos homólogos con propiedades insecticidas. | - o - | 6.00 |

El DDVP es un insecticida organofosforado su acción sobre los insectos es por contacto, fumigación o ingestión.

Acción acaricida.- La acción acaricida tiene efecto inmediato pero de escasa persistencia, propiedad que lo hace aconsejable en los tratamientos acaricidas en diversos tipos de cultivos ya que es de baja toxicidad. Esta propiedad es común para muchos insecticidas fosfóricos. (9).

Debido a que es poco persistente es conveniente combinarlo con otro que sea ovicida y complemente la acción del insecticida fosfórico a fin de evitar aplicaciones repetidas para regular las reinvasiones procedentes de los huevos no destruidos.

Acción aficida.- Esta acción aunque general no es idéntica

para todos los derivados fosfóricos. El DDVP es muy efectivo contra varias especies de pulgones.

La lucha contra los pulgones incluye ciertos problemas de aplicación pues varios abarquillan las hojas, quedando así protegidos a la pulverización de los insecticidas, siendo necesario seleccionar un insecticida que sea capaz de penetrar através de la epidermis de las hojas, pero que presenten el inconveniente de no poder ser aplicados a cultivos cuando la cosecha está próxima dado el riesgo de la presencia de residuos,, recurriendo a los derivados fosfóricos con poder de vaporización y poco persistentes, que por su volatilidad tienen un efecto óptimo.

Acción ovicida.- Esta dotado de cierta acción ovicida, este efecto no impide el desarrollo del huevo, pero cuando éste llega a su madurez interfiere notablemente en su metabolismo. Los efectos ovicidas no son generales para todos los esteres fosfóricos.

Fitotoxicidad.- Tienen una fitotoxicidad nula para una gran variedad de plantas y semillas almacenadas, por lo cual se recomienda para uso agrícola en fumigaciones. (10).

Se usa principalmente contra la mosca de los champiñones mosca doméstica y mosquitos. (5).

C A P I T U L O I I I

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL INSECTICIDA

POSFATO DE DIMETIL DICLOROVINILO

OBTENCION DE FOSFATO DE DIMETIL DICLOROVINILO

METODO # 1

Materias Primas.- En este método, los materiales usados para la fabricación del DDVP son: Cloral (tricloroacetaldehído) y fosfito de trimetilo.(22).

Reacción:



Presión.- La reacción se efectúa a presión atmosférica.

Temperatura.- 40-45°C

Tiempo de reacción.- El tiempo necesario para que la reacción se efectúe es corto, variando de 10 a 25 min.

Medio de reacción.- La reacción que es altamente exotérmica, es llevada en presencia de un disolvente inerte, en el cual se disipa parte del calor de reacción y en esa forma se puede controlar con mayor facilidad la elevación de la temperatura y la velocidad de adición.

El disolvente que generalmente se usa es el hexano.

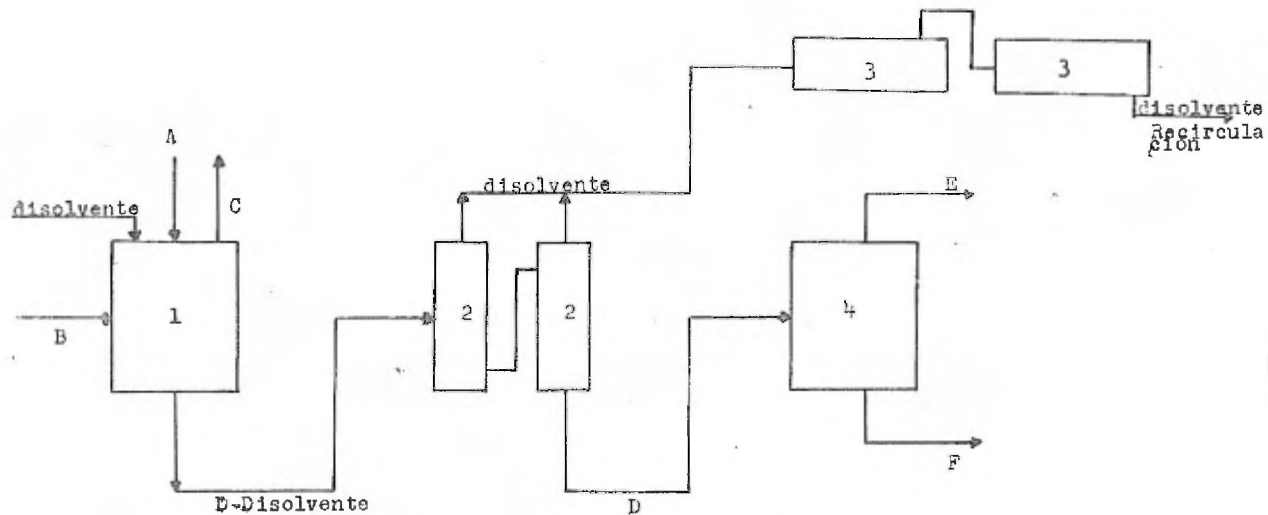
Catálisis.- No es necesario usar catalizador en este proceso.

Diseño del Reactor.- La reacción puede ser llevada en un reactor batch, con sistema de enfriamiento y agitador de diseño convencional. Puede ser de acero al carbón, recubierto con resinas como KYNAR, PENTON, vidriado o de acero inoxidable tipo 316.

Recuperación del producto.- El producto puede ser separado de la mezcla de reacción por técnicas de purificación como: destilación o extracción con disolventes selectivos.

Este método es el más empleado porque el producto cumple con las especificaciones requeridas y es económico por la rapidez con la cual se produce, al disiparse parte del calor de reacción en disolvente que es recuperado casi en su totalidad.

M E T O D O No. 1



A = Fosfito de trimetilo
 B = Tricloro acetaldehído
 C = Cloruro de metilo
 D = DDVP crudo
 E = DDVP puro
 F = Cabezas y colas de destilacion

1 Reactor
 2 Agotador
 3 Condensador
 4 Destilador

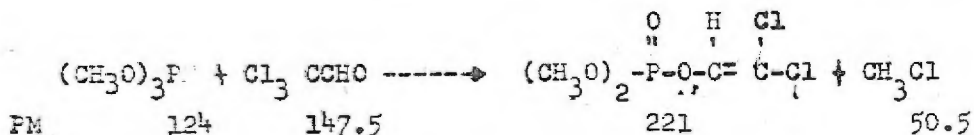
Disolvente = Hexano

B A L A N C E

Método No. 1

Base 100 Kg de A= Fosfito de trimetilo

R E A C C I O N (23)



Se agrega un exceso del 1% de B para asegurar que ha reaccionado totalmente A.

| | | | |
|-----------------------|----|----------|--------------------|
| Fosfito de trimetilo | A= | 100.0 Kg | Base |
| Tricloro Acetaldehido | B= | 132.0 | Incluye exceso 1% |
| Cloruro de metilo | C= | 41.0 | Por estequiometría |
| DDVP crudo | D= | 179.0 | Por estequiometría |
| hexano | = | 300.0 | Dato de Patente |

La cantidad de disolvente como medio de reacción puede ser variada en todas proporciones, pero la relación

mas empleada es de 3/l.(26).

PURIFICACION

$$D + \text{disolvente} = E + F + \text{disolvente}$$

$$\text{DDVP puro} \quad E = 0.90 D = 161.0 \text{ Kg.}$$

$$\begin{array}{l} \text{cabezas y co-} \\ \text{las de desti-} \\ \text{lación} \end{array} \quad F = 0.10 D = 18.0 \text{ Kg}$$

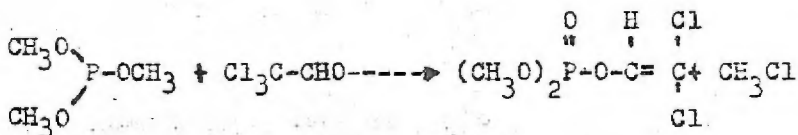
Se recupera de 95-98% del disolvente empleado,
dependiendo de la eficiencia y seguridad del equipo.

OBTENCION DE FOSFATO DE DIMETIL DICLOROVINILO.

METODO # 2

Este método de obtención de DDVP, que está basado en el mismo principio que el anterior, pero no utiliza disolvente como medio de reacción. (25).

Reacción:



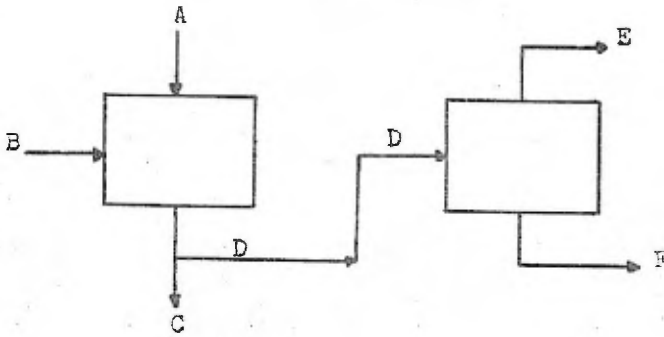
El producto obtenido se purifica por destilación al alto vacío de 2-5 mm Hg y se obtiene con una pureza de 90 a 93 %.

Tiempo de reacción.- El tiempo de reacción se eleva considerablemente respecto al método anterior, la reacción se lleva a cabo en 6 a 10 hr., que equivale a diez veces que en el método número 1.

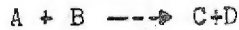
Se ilustra este método con un balance tomando como base 100.00 Kg. de fosfito de trimetilo = A

METODO No. 2

DIAGRAMA DE FLUJO Y BALNCE DE MATERIALES



REACCION:



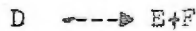
A= Fosfito de trimetilo

B= Tricloroacetaldehído

C= Cloruro de metilo

D= DDVP crudo.

PURIFICACION:



D= DDVP crudo

E= DDVP puro

F= Cabezas y colas de destilación

BALANCE:

Base 100 Kg. de A

B= 120 Kg. (por estequiometria)

C= 40.7 Kg (por estequiometria)

D= 178 Kg. (por estequiometria)

E= 0.9 D= 161 Kg.

F= 0.1 D= 17 Kg.

OBTENCION DE FOSFATO DE DIMETIL DICLOROVINILO

METODO # 3

Materias primas.- Se obtiene a partir del ester dimetílico del ácido hidroxil tricloro etil fosfónico (DIPTEREX) e hidróxido de sodio.

Reacción:



Presión.- La reacción se efectúa a presión atmosférica.

Temperatura.- La reacción se lleva a cabo de 20 - 25°C.

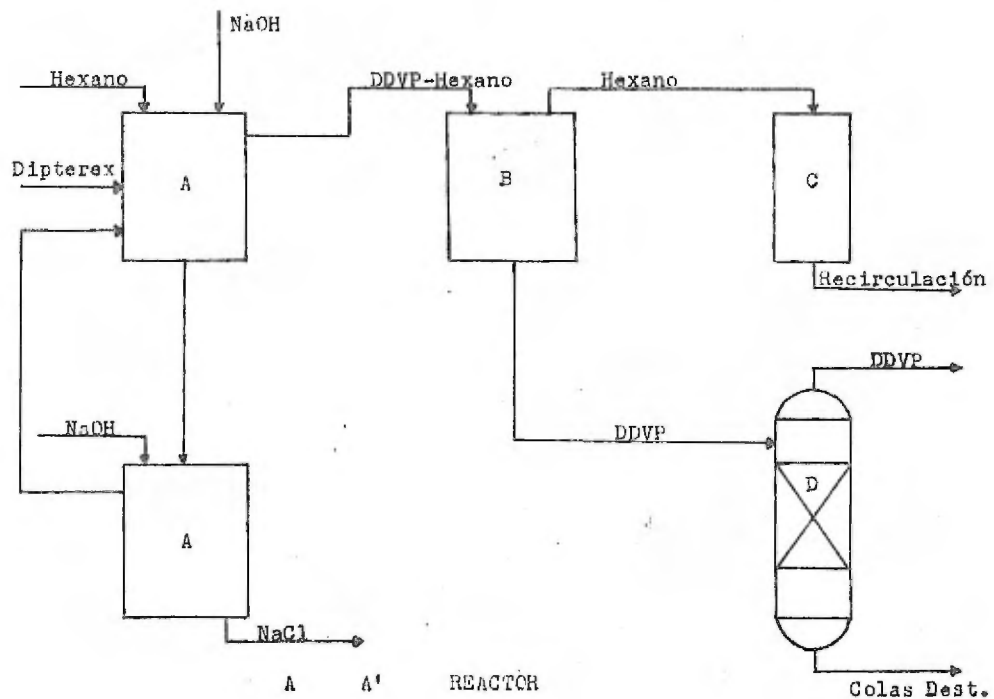
Tiempo de reacción.- El tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo es de 2 - 3 hr. con agitación.

Medio de reacción.- La reacción exotérmica se realiza en presencia de hexano, que sirve como medio de reacción y como disolvente para la extracción. (19).

Catálisis.- No es necesario usar catalizador en este proceso. (21).

Diseño del reactor.- La reacción puede ser llevada a cabo en un reactor con sistema de enfriamiento, agitación y recirculación de solución de NaOH y hexano.

M E T O D O No. 3
 DIAGRAMA DE FLUJO



- | | | |
|---|----|---------------------|
| A | A' | REACTOR |
| B | | AGOTADOR |
| C | | CONDENSADOR |
| D | | COLUMNA DESTILACION |

Recuperación del Producto.- El DDVP es separado continuamente del medio alcalino por extracción con hexano. Posteriormente se elimina el disolvente y el producto crudo se destila al vacío. Se obtiene un rendimiento aproximado del 50%. (27).

C A P I T U L O I V

TOXICOLOGIA E HIGIENE INDUSTRIAL

TOXICOLOGIA E HIGIENE INDUSTRIAL

El DDVP es uno de los insecticidas organofosforados de mayor seguridad, desarrollados hasta el presente. Si bien pertenece a la clase de pesticidas inhibidores de la colinesterasa, su efecto en este sentido es de poca peligrosidad siempre y cuando se sigan las instrucciones al respecto. No obstante, al igual que el resto de los inhibidores de la colinesterasa, la excesiva absorción del compuesto en el organismo producirá un descenso de la actividad de la colinesterasa en la sangre y tejidos nerviosos.

Se han llevado a cabo extensos estudios toxicológicos sobre este insecticida tanto en el hombre como en los animales, que confirman el bajo nivel de peligro para los mamíferos aún en aplicaciones prolongadas del compuesto durante varios años, en muy diferentes condiciones y bajo diversos grados de exposición.

Mecanismo Tóxico. Todos los ésteres fosfóricos con propiedades insecticidas presentan una similitud de acción, pues al fijar un grupo fosfato a la enzima colinesterasa, inactivan su función que es regular la acetilcolina en el organismo. (15).

La acetilcolina es liberada en órganos terminales del sistema nervioso parasimpático y en los nervios terminales de

los músculos.

El impulso nervioso se transforma en movimiento muscular por intermedio de la acetilcolina que impele al músculo a realizar el movimiento conveniente.

La acetilcolina es un tóxico poderoso y su acumulación en el organismo produciría la muerte, de ahí que, en cuanto a desarrollado y cumplida su misión, se destruye inmediatamente por la colinesterasa, enzima que la descompone en sus componentes.

La colinesterasa actúa sobre la acetilcolina formando un complejo cuya estabilidad es mayor que la acetilcolina, en tal caso inhibe su acción: (18).

Toxicidad aguda.- Los datos obtenidos de los estudios de laboratorio con ratas y conejos demuestran que los niveles LD_{50} orales y cutáneos son relativamente bajos. (12)

Toxicidad aguda LD_{50} 80 mg/kg.

Toxicidad cutánea aguda LD_{50} 110 mg/kg.

Estudios toxicológicos en el hombre.

Se han efectuado investigaciones bajo condiciones de laboratorio y de campo para observar los efectos de la exposi-

ción al insecticida DDVP sobre la actividad de la colinesterasa y estado físico general de hombre.

Durante un programa de aspersión de un huerto de aproximadamente 12 días, los hombres que estaban expuestos al insecticida fueron sometidos a pruebas. Los análisis de laboratorio no demostraron inhibición de la colinesterasa en ninguno de los hombres.

En Estados Unidos de América, se llevaron a cabo ensayos con personas voluntarias, lo cual permitió determinar la toxicidad de inhalación media.- Según DURHAM y sus colaboradores, las concentraciones superiores a 70 mg/m^3 de espacio durante 6 hrs., diarias condujeron a una ligera disminución de la actividad colinesterásica, pero no se observaron síntomas clínicos. (17).

En otro estudio se realizaron observaciones periódicas de los obreros que trabajan dentro de locales cerrados con espacio limitado, aplicando aspersiones a granos almacenados en las bodegas de los barcos y no se observó enfermedad ni indicación alguna de toxicidad en ninguno de los individuos bajo estudio.

La inhibición de la colinesterasa es reversible de una forma relativamente rápida.

PRECAUCIONES DE HIGIENE INDUSTRIAL.

Al igual que sucede con muchas sustancias. El DDVP puede ser peligroso si se manipula descuidadamente. Por esta razón deben adoptarse ciertas precauciones para evitar la inhalación del polvo impregnado o del aerosol, para evitar el contacto con la piel, y para evitar la ingestión del insecticida. El peligro potencial se puede evitar seleccionando equipos de elaboración de diseño adecuado y usando equipo protector personal.(14).

1. Equipo Protector Personal.

Durante el proceso de preparación del insecticida y sus diferentes formulaciones deberán usarse mascarillas respiradoras. El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América, ha aprobado el uso de un número de mascarillas respiradoras para proteger a los operadores. Entre los respiradores aprobados se encuentran los siguientes:

Respirador No. 5561 de la American Optical Co., en combinación de cartuchera y filtros R 561.

Respirador para Aspersiones de Campo No. CR-72183, con cartuchera CR-49293 y filtros No. 73488 Mine Safety de Applanances Co.

Respirador Agritox con cartuchera No. 11p y filtros No. R553 de Wilson Products, División Ray-O-Vac.

Cuando se usen las mascarillas es necesario:

- a) Cambiar los filtros diariamente si la respiración se dificulta.
- b) Cambiar las cartucheras después de 8 hrs. de uso si se detecta el olor del insecticida.
- c) Después de determinada labor, quitar las cartucheras y filtros y lavar la careta con agua tibia y jabón, enjugándose bien para eliminar toda traza de dicho insecticida.

Se absorbe a través de la piel, por tanto, a los operadores se les debe proporcionar ropa de trabajo protectora, por ejemplo: overoles, gorras, botas de hule y guantes de hule.

Deberán proporcionarse casilleros distintos para la ropa de calle y la ropa de trabajo, con el fin de evitar posible contaminación.

La ropa de trabajo deberá cambiarse diariamente o con más frecuencia si se sospecha contaminación. Si se derrama líquido sobre las ropas, quítense inmediatamente las prendas de vestir y lavarse la piel con abundante agua y jabón du-

rante 10 minutos. Con el objeto de que las ropas sean la
vadas antes de volverlas a usar.

A todos los empleados que trabajan en las plantas
elaboradoras del insecticida DDVP se les pondrá como norma
que tomen su baño y se cambien de ropa al final de cada -
jornada.

La buena higiene personal es extremadamente impor-
tante en la manipulación de cualquier pesticida orgánico
fosforado. Todo el personal debe lavarse cuidadosamente
las manos y cara antes de comer o fumar. El comer y fu-
mar debe restringirse a determinadas áreas, debe prohibir
se guardar alimentos y/o tabaco en el área de trabajo.

2. Ventilación mecánica de escape.

Deben instalarse aparatos de ventilación mecánica de
escape local en las fábricas donde se llenen sacos u
otros envases donde se carga el material crudo y mez
cladores para evitar al máximo la contaminación de la
atmósfera de trabajo. El sistema de ventilación debe
rá diseñarse de acuerdo con las necesidades específicas
de control adecuado en cada planta elaboradora.

3. Manejo del DDVP técnico.

El trasvase de los tambores de acarreo a la mezcladora,

tanque de mezcla o a un tanque intermedio de almacenamiento puede realizarse por medio de bombeo, o bien si la disposición física de la planta lo permite, por gravedad.

No es conveniente emplear aire comprimido para transportarlo de un recipiente a otro debido a la posibilidad de que se forme rocío si se produce una filtración en el equipo.

4. Procedimiento de descontaminación.

Cuando el insecticida técnico y/o sus diferentes formulaciones líquidas se derraman en el piso o equipo, el líquido derramado deberá cubrirse con un material absorbente como sosa, cal, arcilla o serrín. Cuando el material sólido hay absorbido el exceso de líquido, debe barrerse y enterrarse. Luego la superficie contaminada deberá lavarse bien con una solución cáustica, inmediatamente debe enjuagarse bien la superficie con abundante agua.

Todavía no se conoce un método de limpieza que garantice la eliminación completa del insecticida de los tambores y envases. Entre los métodos investigados hasta la fecha, el más eficaz es el que se presenta a continuación:

Los envases descontaminados por este procedimiento deben manipularse con cuidado y no usarlos para almacenar alimentos destinados al consumo humano o animal.

- a) Asegurarse de escurrir bien todo el insecticida del envase o tambor.
- b) Colocar agua aproximadamente 5 litros, con un agente tensoactivo como Atlx 3404 ó detergente casero.
- c) Colocar la tapa y hacer girar el tambor para emulsificar el insecticida.
- d) Destapar el envase y añadir solución cáustica al 5%.
- e) Colocar la tapa nuevamente y hacer girar el tambor durante 10 minutos.
- f) Destapar el tambor, escurrir todo el contenido y enjuagar con abundante agua.

PRIMEROS AUXILIOS, TERAPIA Y SUPERVISION MEDICA

El insecticida DDVP no es un material altamente peligroso y se cumplen las precauciones esenciales, no es de esperar que se presenten efectos dañinos con su uso.

Los primeros síntomas agudos pueden presentarse a los pocos minutos o como máximo a la media hora en una intoxicación por inhalación, después de 1/4 a 1 hora y de 2 a 3 hora en caso de ingestión de absorción a través de la piel respectivamente.

Intoxicaciones de mediana gravedad tienen su momento culminante a las 4-8 horas y los síntomas clínicos pueden perdurar algunos días. En intoxicaciones ligeras por absorción cutánea pueden presentarse: dolor de cabeza, debilidad, sudores, leve opresión torácica, náuseas y vómitos. Las salpicaduras o pulverizaciones o de nebulizaciones, provocan alteraciones locales en los ojos y vías respiratorias en forma de dolores retrobulbares, miosis, vaso dilatación o hipersecreción de la mucosa y opresión torácica.

En contactos intensivos con la piel se han observado fibrilaciones musculares y secreción de sudor circunscritas. En las intoxicaciones generales graves se observan síntomas típicos de la excitación del parasimpático. Puede faltar la miosis o presentarse más tarde y persistir durante algunos días, pero desaparece bajo la acción de la atropina.

En el tracto digestivo se observan: hiperperistaltismo, náuseas, vómitos, cólicos intestinales y sobre todo

diarrea. Además cuadro parecido a una intoxicación por nicotina: temblor, agitación, rigidez y debilidad muscular, dolores de pantorrillas y fibrilaciones que se inician en la cara y progresan hacia tronco y extremidades.

Las intoxicaciones subagudas con insecticida DDVP, pueden presentarse después de varias tomas repetidas en cortos intervalos y cuando la colinesterasa es bloqueada hasta tal extremo, que los síntomas clínicos típicos se manifiestan repentinamente después de haber terminado el trabajo. No se trata en tal caso de una acumulación del insecticida, sino del efecto fisiológico del mismo. (20).

La normalización o el restablecimiento de la actividad colinesterásica es muy lento sin terapia especial, puesto que la enzima fosforilizada tiene que formarse de nuevo. - La reactivación puede conseguirse de forma rápida con antídotos específicos, pero no con productos fortificantes.

TERAPIA DE LAS INTOXICACIONES POR INSECTICIDA DDVP

Es muy importante el rápido vaciado del tubo digestivo y la limpieza de la piel mojada, puesto que el insecticida DDVP se absorbe rápidamente por la piel y actúa también así.

Caso de ingestión, hacer rápidamente lo siguiente: dejar vomitar, vaciado de estómago, lavado con carbón medicinal (2-3 cucharadas de polvo o granulado, o comprimidos en cantidad correspondiente en medio litro de agua), y finalmente dosis de purgantes salinos (1-2 cucharadas de sulfato sódico en medio litro de agua).

No deben administrarse aceite de ricino, aceites comestibles, alcohol, ni leche, ya que éstos disuelven o emulsionan el insecticida y aceleran su absorción; vigilar la respiración y administrar oxígeno, previa limpieza bronquial (aspiración de la secreción), respiración artificial eventualmente durante varias horas y oxígeno si el intoxicado demuestra síntomas de anoxia.

Siempre que exista una intoxicación con este insecticida, es preciso administrar rápidamente los fármacos activos: inyección de atropina y PAM (yoduro dimetil piridina aldoxima)

Hay casos en que es necesario sobrepasar la dosis máxima de atropina, ya que el intoxicado por compuestos organo-fosforados requiere y soporta cantidades relativamente elevadas, debido al antagonismo del tóxico hasta 50-100 mg. ~~en~~

24-48 hrs. La atropina actúa contra los efectos de la acetilcolina; aunque no es un antídoto específico contra los ésteres fosfóricos.

ESQUEMA TERAPEUTICO DE DURHAM Y HAYES

Casos graves con síntomas de asfixia:

- a) Supresión de síntomas de anoxia por medio de la respiración artificial, durante horas y administración de oxígeno. En las dificultades respiratorias a causa de la secreción bronquial o edema pulmonar aspirar las secreciones con sonda de goma.(8).
- b) Dosis altas de atropina, por vía endovenosa e intramuscular (2-5 mg.) cada 5-10 min., hasta que se presenten los síntomas de atropinización.
- c) Inmediatamente después de la atropina inyectar lentamente 0.5-1.0 gr. de PAM (yoduro de dimetil piridina aldoxi_{ma}) por vía endovenosa.
- d) Supresión del tóxico; lavado de estómago y administrar carbón medicinal (2 cucharadas en suspensión con agua) en caso de ingestión. Quitar el traje contaminado y la-

var cuidadosamente con abundante agua y jabón las partes del cuerpo contaminados. Limpiar las conjuntivas del ojo con agua salada.

Casos ligeros:

- a) Atropina: dosis según la gravedad y los síntomas.
- b) Supresión del tóxico.
- c) PAM ó TOXOGONIN MERCK en inyección endovenosa.

SUPERVISION MEDICA

El insecticida DDVP es un inhibidor de la colinesterasa, si la exposición ha sido tan intensa como para producir síntomas de inhibición de la colinesterasa, deberá evitarse nuevas exposiciones a insecticidas de ésteres fosforados hasta que los niveles bajos de actividad colinesterásica se normalicen. Por medio de una muestra sanguínea puede detectarse si la actividad de la colinesterasa ha disminuído. Deberá convenirse con un médico para que realice exámenes periódicos del personal que trabaja en la compañía elaboradora y mezcladora.

Las determinaciones de la actividad de la colinesterasa se realizan mejor si el médico de la fábrica elabora-

dora trabaja en colaboración con un laboratorio adecuadamente equipado para efectuar las pruebas.

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DE COLINESTERASA

(Sailer y Braunsteiner)

Método de Sailer y Braunsteiner para la determinación de la actividad de la colinesterasa.

Con una pipeta se colocan 0.05 ml. de suero obtenido por sedimentación o centrifugación sobre un porta objeto limpio y encima se pone una tira de papel indicador que produce Cesterr. Stickstoffwerke A.G., Linz, Austria o Fa. Lentia GmbH., Minuch, Mitterez strasse, 3, R.F.A.

Otra tira coloreada patrón se coloca al lado, poner encima con ligera presión un segundo porta objeto. Por medio de un cronómetro se determina el tiempo necesario para que se igualen los colores de las dos tiras de papel indicador. Un tiempo menor de 5 min. indica la actividad colinesterásica del suero algo elevada, el de 7-18 minutos la normal, el de 20-35 minutos baja y el de 35-150 minutos muy baja. Es también posible una disminución de la actividad en enfermedades hepáticas, por lo cual se añade al suero una gota de PAM ó TOXOGONIN MERCK, y la rápida presencia del mismo

color prueba la existencia de una inhibición específica de la colinesterasa producida por insecticida DDVP.

C A P I T U L O V

FORMULACIONES A BASE DEL INSECTICIDA D D V P

FORMULACIONES LIQUIDAS

Se ha estudiado la solubilidad del insecticida DDVP en diversos disolventes y los resultados pueden resumirse en dos categorías:

- a) Disolventes, miscibles con insecticida DDVP en todas las proporciones.
- b) Disolventes que tienen solubilidad parcial para el insecticida DDVP.

Disolventes miscibles con Insecticida DDVP en -- todas proporciones a temperatura ambiente: Metanol, etanol, tetracloruro de carbono, etilenglicol, benceno, tolueno, -- xileno y acetona.

Disolventes con solubilidad parcial para el Insecticida DDVP a temperatura ambiente:

| <u>Disolvente</u> | <u>Insecticida DDVP % en peso.</u> |
|----------------------------------|------------------------------------|
| Diethylénglicol | 20 |
| Aceite combustible Fueloil No. 2 | 5-10 |
| Heptano | 3 |
| Gasolvente | 5-10 |
| Gasolina blanca | 5-10 |
| Petróleo diáfano | 5-10 |
| Querosina incolora | 3 |
| Querosina morada | 3 |
| Agua | 0.06 |

Las consideraciones básicas que deben tomarse en cuenta al seleccionar los disolventes son la fitotoxicidad, capacidad de disolver, costo y disponibilidad en el mercado. El Xileno ha sido usado ampliamente en la preparación de este tipo de líquido emulsificable. Pueden emplearse otros disolventes aromáticos además del xileno. Como regla general, los hidrocarburos del petróleo de alto contenido aromático son los más apropiados.(11).

Los agentes tensoactivos que se presentan para la preparación de líquidos emulsificables son, por lo general - agentes no-iónicos, o bien una mezcla de agentes no-iónicos y aniónicos de superficie activa.

LÍQUIDOS EMULSIFICABLES

Los resultados de los estudios sobre estabilidad química indican las necesidades de un exceso del 2-3 por ciento de insecticida DDVP cuando se desea mantener el preparado en almacenaje durante un tiempo prolongado.

Se sugieren las siguientes proporciones de insecticida DDVP técnico, emulgente y disolvente para preparar formulaciones de líquidos emulsificables al 25% y 50%.

FORMULACIONES AL 25% EMULSIFICABLES

| <u>COMPONENTES</u> | <u>CANTIDADES</u> |
|--------------------|-------------------|
| 1) DDVP* | 55.00 g. |
| Atlox** 3403 | 3.0 |
| Atlox 3404 | 4.0 |
| Disolventes | <u>68.0</u> |
| | 100.0 |

* Abreviatura.

** Nombre comercial de agentes tensoactivos para insecticidas de Atlas Chemical Co.

| | | | |
|----|-------------|--------------|----|
| 2) | DDVF | 25.0 | g. |
| | Atlox 3403 | 4.0 | |
| | Atlox 3404 | 2.0 | |
| | D D T | 10.0 | |
| | Disolventes | 59.0 | |
| | | <u>100.0</u> | |
| 3) | DDVF | 25.0 | g. |
| | Atlox 3403 | 2.0 | |
| | Atlox 3404 | 4.0 | |
| | D D T | 2.0 | |
| | Lincano | 2.0 | |
| | Disolventes | 64.0 | |
| | | <u>100.0</u> | |
| 4) | DDVF | 25.0 | g. |
| | Atlox 3403 | 2.0 | |
| | Atlox 3404 | 4.0 | |
| | Dibrom | 5.0 | |
| | Disolventes | 64.0 | |
| | | <u>100.0</u> | |
| 5) | DDVF | 25.0 | g. |
| | Atlox 3404 | 4.0 | |
| | Atlox 3404 | 4.0 | |
| | Clordanol | 3.0 | |
| | Dioldrin | 3.0 | |
| | Disolventes | 61.0 | |
| | | <u>100.0</u> | |

FORMULACIONES AL 50% EMULSIFICABLES

| | <u>COMPONENTES</u> | <u>CANTIDADES</u> |
|----|--------------------|-------------------|
| 6) | DDVP | 50.0 g. |
| | Atlox 3403 | 4.0 |
| | Atlox 3404 | 4.0 |
| 4 | Disolventes | 42.0 |
| | | <hr/> |
| | | 100.0 |
| 7) | DDVP | 50.0 g. |
| | Atlox 3403 | 3.0 |
| | Atlox 3404 | 3.0 |
| | D D T | 5.0 |
| | Disolventes | 39.0 |
| | | <hr/> |
| | | 100.0 |
| 8) | DDVP | 50.0 g. |
| | Atlox 3403 | 4.0 |
| | Atlox 3404 | 3.0 |
| | Dibrom | 5.0 |
| | Disolventes | 38.0 |
| | | <hr/> |
| | | 100.0 |

FORMULACIONES PARA USO DOMESTICO

| <u>COMPONENTES</u> | <u>CANTIDADES</u> |
|------------------------|-------------------|
| 9) DDVP | 1.5 g |
| Lindano | 1.5 |
| Perfume | 0.1 |
| Disolventes | <u>96.9</u> |
| | 100.0 g |
| 10) DDVP | 1.5 |
| Lindano | 1.0 |
| Piretrinas | 0.2 |
| Butóxido de piperonilo | 1.0 |
| Perfume | 0.1 |
| Disolventes | <u>96.2</u> |
| | 100.0 |
| 11) DDVP | 1.5 g |
| Dieldrin | 1.0 |
| Perfume | 0.1 |
| Disolventes | <u>97.2</u> |
| | 100.0 g |
| 12) DDVP | 1.5 g |
| Piretrinas | 0.2 |
| Butóxido de piperonilo | 2.0 |
| Perfume | 0.1 |
| Disolventes | <u>96.2</u> |
| | 100.0 g |

| <u>COMPONENTES</u> | <u>CANTIDADES</u> |
|------------------------|-------------------|
| 13) DDVP | 1.0 g |
| Piretrinas | 0.2 |
| Perfume | 0.1 |
| Butóxido de piperonilo | 1.0 |
| Diazinón | 0.5 |
| Dieldrin | 0.5 |
| Disolventes | <u>96.7</u> |
| | 100.0 g |
| 14) DDVP | 1.0 g |
| DDT | 5.0 |
| Perfume | 0.1 |
| Disolventes | <u>93.9</u> |
| | 100.0 g |
| 15) DDVP | 1.0 g |
| Baytex | 1.0 |
| Lindano | 0.5 |
| Perfume | 0.1 |
| Disolventes | <u>97.4</u> |
| | 100.0 g |
| 16) DDVP | 1.5 g |
| Malatión | 1.0 |
| Perfume | 0.1 |
| Disolventes | <u>97.4</u> |
| | 100.0 g |
| 17) DDVP | 1.5 g |
| Paration | 1.0 |
| Perfume | 0.1 |
| Disolventes | <u>97.4</u> |
| | 100.0 g |

C A P I T U L O VI

BREVE ESTUDIO DE MERCADO

BREVE ESTUDIO DE MERCADO

En México, la fabricación de pesticidas ha ido paulatinamente adquiriendo importancia al convertirse en parte constitutiva de la actividad industrial del país.

A partir de 1953 se inicia la integración de esta Industria con inversiones de 100 millones de pesos para plantas formuladoras.

En el período de 1954 a 1959, las inversiones son incrementadas a 300 millones de pesos y se inicia la fabricación de pesticidas grado técnico.

De acuerdo con los datos que engloban tanto empresas formuladoras, como fabricantes de pesticidas técnicos, la inversión fué incrementada en 400 millones de pesos de 1960 a 1965 que corresponde a una tasa promedio anual de 20%.

Sin lugar a dudas puede notarse un paso dinámico en la industria de los pesticidas en cuanto a inversiones se refiere: en los últimos años, de 1966 a 1970, se logró un incremento estimado en 700 millones de pesos.

Con respecto al sector Químico Industrial, el lugar ocupado por la industria de los pesticidas puede evaluarse mediante un análisis comparativo en porcentajes. En

1960, los pesticidas representaban el 3.2% de las inversiones de la industria química, en 1965 ascendió a 5.5% y en 1970 a 7.5%.

IMPORTACIONES DE DDVP

| Año | Toneladas | Valor millones de pesos |
|------|-----------|-------------------------|
| 1959 | 2 | 0.12 |
| 1960 | 5 | 0.3 |
| 1961 | 50 | 3.0 |
| 1962 | 100 | 6.0 |
| 1963 | 0 | 0.0 |

En 1962 se inició la producción de DDVP grado técnico casi en forma simultánea por Palaquimia, S. A. y Montrose Mexicana, actualmente Montrose no lo fabrica, pero han surgido otras empresas como Química Lucava y Shell de México.

Durante los últimos 10 años no ha habido importaciones de DDVP, pero se importa el fosfito de trimetilo que es la materia prima para su fabricación.(7).

C O N S U M O N A C I O N A L

| Año | Cantidad (Ton.) | Valor (Millones de pesos) |
|------|--------------------|------------------------------|
| 1971 | 450 | 27.00 |
| 1970 | 400 | 24.00 |
| 1969 | 300 | 18.00 |
| 1968 | 190 | 11.40 |
| 1967 | 156 | 9.36 |
| 1966 | 125 | 7.50 |
| 1965 | 100 | 6.00 |
| 1964 | 90 | 5.40 |
| 1963 | 50 | 3.00 |
| 1962 | 30 | 1.80 |

ESTRUCTURA DEL CONSUMO

El DDVP se usa principalmente como materia prima en la fabricación de insecticidas domésticos en formulación de aerosoles y tiras plásticas porosas impregnadas -- con grado técnico. para fumigaciones de locales industriales, establos y graneros se usa en formulación emulsificable.

Los principales consumidores del DDVP son las industrias fabricantes de insecticidas domésticos y todas las compañías fumigadoras, entre las que se encuentran: Bayer de México, Distribuidora Shell de Mexico, H-24, Agricultura Nacional, S.A., Zep Marvil, Laboratorios FRU & VEU, Productos Químicos Allen, etc.

COSTOS DE PRODUCCION DEL DDVP

Basado en el método de obtención que se menciona en la pág. 16.

El trimetil fosfito que es de importación, tiene un costo de \$ 18.00 Kg. puesto en la Ciudad de Mexico y el cloral que es de fabricación nacional cuesta \$ 8.00 Kg.

| | | |
|----|-------------------------------|--------------|
| a) | Costo Directo por Kg. de DDVP | |
| | Fosfito de trimetilo | \$ 10.60 |
| | Cloral | 6.90 |
| | disolvente | <u>.20</u> |
| | | \$ 17.70 |
| | Mano de obra y supervisión | \$ 3.00 |
| | Mantenimiento | 1.00 |
| | Servicios | <u>6.30</u> |
| | | \$ 10.30 |
| | Costo Directo = | \$ 28.00 Kg. |
| | Gastos de administración | \$ 1.40 |
| | Gastos de ventas | 4.30 |
| | Laboratorio | 0.80 |
| | Envase | 1.00 |
| | Diversos impuestos | <u>2.50</u> |
| | | \$ 10.00 |

Costo indirecto = \$ 10.00 Kg.

Costo Total = \$ 38.00 Kg.

PRECIO DE VENTA

El precio de venta promedio del insecticida DDVP grado técnico es de \$60.00 Kg. en el Distrito Federal, en provincia es de \$65.00 el Kg.

DISTRIBUCION DEL MERCADO.

| | |
|------------------|-----------|
| Distrito Federal | 45% |
| Bajío | 25% |
| Noreste | 15% |
| Noroeste | 10% |
| Sureste | <u>5%</u> |
| | 100% |

PROYECCION DE LA DEMANDA

Con objeto de estimar el consumo futuro del insecticida DDVP para los próximos 5 años, tomaremos en cuenta lo siguiente, que puede ser desplazado por un sustituto mas económico, efectivo y menos tóxico, pues varios observadores opinan que los insecticidas de actividad biológica para 1975 van a quintuplicar su consumo, por otro lado, no se considera que se utilizará como materia prima para obtener el insecticida agrícola Dibrom (Naled) de gran importancia, con un consumo promedio en Estados Unidos de América de 5 000 toneladas de Kg. por año.

Ecuación de tendencia.

$$y_c = a + bx \text{ ----- (1)}$$

y_c = logaritmo del consumo en toneladas = log W
(W = consumo toneladas)

x = años.

La diferencia o desviación δ entre el consumo calculado y_c con los datos reales disponibles de consumo y_o , está dado por la función ϕ siguiente:

$$\phi(\delta) = \sum_{i=1}^{n=5} (y_o - y_c) \text{ --- (2)}$$

al substituir (1) en 2 .

$$f(d) = \sum_{i=1}^{n=5} (y_i - a - bx) \quad \text{---- (3)}$$

Derivando parcialmente la ec. (3) con respecto a y_0 e igualando a cero se obtiene la desviación mínima.

$$\sum_{i=1}^{n=5} 2(y - a - bx) = 0$$

de donde $\sum_{i=1}^{n=5} y - na - b \sum_{i=1}^{n=5} x = 0$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n=5} y}{n} - \frac{b}{n} \sum_{i=1}^{n=5} x \quad (4)$$

A continuación la ecuación (3) se deriva parcialmente con respecto a x e igualándose nuevamente a cero para hacer mínima la desviación.

$$\sum_{i=1}^{n=5} 2(y - a - bx) (-b) = 0$$

dividiendo entre b y multiplicando por x .

$$b \sum_{i=1}^{n=5} x^2 + a \sum_{i=1}^{n=5} x - \sum_{i=1}^{n=5} xy = 0$$

$$\sum_{i=1}^{n=5} xy = b \sum_{i=1}^{n=5} x^2 - a \sum_{i=1}^{n=5} x \quad \text{----- (5)}$$

Cálculos

| x | w | log w-y | x ² | xy |
|-----------|-----|---------------|----------------|---------------|
| 71 | 450 | 2.8513 | 5041 | 202.44 |
| 70 | 400 | 2.8451 | 4900 | 199.15 |
| 69 | 300 | 2.8388 | 4761 | 195.87 |
| 68 | 190 | 2.8325 | 4624 | 192.26 |
| <u>67</u> | 156 | <u>2.8261</u> | <u>4489</u> | <u>189.34</u> |
| 345 | | 14.1938 | 23815 | 979.06 |

$$\sum x = 345 \quad \frac{\sum x}{n} = \frac{345}{5} = 69$$

$$\sum y = 14.1938 \quad \frac{\sum y}{n} = \frac{14.1938}{5} = 2.8387$$

$$\sum x^2 = 23815$$

$$\sum xy = 979.06$$

Substituyendo en (4)

$$a = \frac{\sum y}{n} - b \frac{\sum x}{n} \quad \text{--- (4)}$$

$$a = 2.8387 - 69 b$$

$$a = 69 b - 2.8387 \quad \text{--- (6)}$$

Substituyendo en (5)

$$\log xy = b \log x^2 - a \log x \quad \text{--- (5)}$$

$$979.06 = 23815 b + 345 a \quad (7)$$

Resolviendo el sistema

$$23815 b + 345 a = 979.06 \quad \text{--- (7)}$$

$$69 b + a = 2.8387 \quad \text{--- (6)}$$

$$10 b = 0.29$$

$$b = 0.029, a = 0.8377$$

Ecuación de tendencia de consumo de DDVP.

$$y = a + bx$$

$$\log w = .8377 + 0.029x$$

resolviendola para 1976

$$\log w = 0.8377 + 0.029 \quad (76)$$

$$\log w = 0.8377 - 2.204$$

$$\log w = 3.0417$$

$$W = 1100 \text{ toneladas.}$$

CONCLUSIONES

La capacidad total instalada actualmente por las diferentes compañías que producen DDVP es de 1000 toneladas por año y el consumo es de 450 toneladas por año, lo que quiere decir que están trabajando al 50% de su capacidad.

En 1976 el consumo será de 1,100 toneladas por año, que significa únicamente un déficit del 10%, además de la creciente competencia de pesticidas más específicos, de mejor rendimiento, con menor toxicidad y con la mínima persistencia posible y esto aunado a la promesa del control biológico da por resultado que no se justifique una nueva planta para producir el insecticida DDVP.

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- Allen F., *Jornal Amer. Chem. Soc.* 77,2821, (1955)
- 2.- Barbara M., *Pesticidas agrícolas*, Ed. Omega, Barcelona, 1967.
- 3.- Blas I. *Química de los insecticidas* Ed. Aguilar, Madrid, 1961.
- 4.- Brown A. *Insect Control by Chemical*, John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1951.
- 5.- De Ong E. *Chemical and Natural Control Pests*, Reinhold P., Nueva York, 1960.
- 6.- *Departament of Agriculture, United States of America "The Pesticide Review"* Washington, DC. 1967.
- 7.- *Dirección General de Estadística Secretaría de Industria y Comercio Anuario de Comercio Exterior de México 1955-1970.*
- 8.- Durhan W. and Hayes Jr. W., *Organic Phosphorus Poisoning and Therapy*, *Arch. Environment Health* 5, 21 (1962).
- 9.- Frear D. *Chemistry of Insecticidas and Fungicides*, D. van Nostrand co. Inc., N. J. 1960.
- 10.- Giang P., Smith F., *J. Agric. Food Chem.* "Third - Generation Pesticides" 4,621-622 (1956)
- 11.- Gunther F., *Journal Agr. Food Che.*, "A new insecticide based on DDVP" 5,498 (1957)
- 12.- Gunther F. y Jeppson L. *Insecticidas modernos y la producción mundial de alimentos.* C.E.C.S.A., México, 1962.
- 13.- Heath D. *Organophosphorus Poisons* Pergamon Press. Inc., Nueva York, 1958.
- 14.- Jonhson K. and Polanó J. *Chemical Week.* "Pesticides: Present and future", 2,118 (25 Mayo 1963).
- 15.- Klimer R. *Plagvicidas; toxicología, sintomatología, y terapia*, Oikos - Tau, S. A. ediciones Barcelona, (1958).
- 16.- Kosolapoff G. *Organo Phosphorus Compounds*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1958.

- 17.- Metcalf C. Insectos destructivos e insectos útiles C.E.C.S.A. México, 1965.
- 18.- Metcalf R. Organic Insecticides: their Chemistry and Mode of Action, Interscience Publishers, New York, 1955.
- 19.- O'Brien R. Toxic Phosphorus Esters, Academic Press, Inc., New York, 1960.
- 20.- Reynolds D. Advances in Pest Control Research, 2, 135 (1958)
- 21.- Rosin, J.- Montrose Chem. USP 2899456 1956.
- 22.- Schrader, G. Entwicklung neuer phosphosaure ester chemie, Weinheim, R. F. A., 1963.
- 23.- Sittig M., Pesticides and Insecticides, Chemical Process Review, 7, 5-10 (1967)
- 24.- Soloway. S., Advances in Pest Control Research, "New Horizons in Insect Control" 6, 85, (1965).
- 25.- Thomas K.-Shell Oil Co. USP 3068270, 1961
- 26.- Whetstone F.-Shell Oil Co. USP 2956073 1960
- 27.- Winkle, V. and Morris, R. USP, 2744128, 1952.

Impresiones "Aries"

Consuelo Moreno Pérez