

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE OXIDACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS
CON FERRATO DE POTASIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ RAFAEL NAVARRO SIERRA



México, D.F.

2006



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.

AGRADECIMIENTOS.

Al Gran Artífice del Universo:

por dejarme nacer en esta gran región llamada México, y enseñarme que a pesar de que el trago amargo siempre es más grande que el trago dulce, se puede vivir en este mundo. Se ve tu obra en cada cosa que existe en este universo. Creador mío, ¡Santifica tu nombre!.

A mi Madre:

Cristina Sierra González, que supo defender como leona sus cachorros, y ser un apoyo incondicional, dándome el ejemplo que el deber es primero y mostrarme que las mujeres no necesitan de un hombre para salir adelante. Dios, ¡bendice a esta gran mujer!.

A mis Hermanas:

Mari, Ange y Pili, que compartieron conmigo todas las penurias y carencias a las que estuvimos sujetos y nos hicieron fuertes. ¡Que la luz guíe su camino y Dios las bendiga!.

A mi Padre,

Samuel Navarro Rincón Gallardo[†], que a pesar de no estar materialmente, nunca nos dejó solos, (Él lo prometió, ¡y lo cumplió!).

A los MM.: MM .: ,

que sus ideas liberales influyeron en mi desde niño, me enseñaron a vivir, me quitaron la venda de los ojos y enseñaron luz en mi camino, estaré siempre agradecido por toda la eternidad. Mención especial para mi maestro: Froylán Faustino Francisco.

A mis sobrinos,

-por orden de aparición: Yezenia, Karen, Gabriel, Daniel y Érick. Me enseñan lo bonito que es ver crecer a los niños y me exigen dar lo mejor de mí para ser un ejemplo a seguir.

Al Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez,

por dejarme participar en un proyecto tan interesante y ser paciente conmigo.

A mi Familia Materna,

Abuelos, tíos, primos, sobrinos, etc. Con ellos fue con los que más conviví en todo este tiempo.

A la UNAM,

Por aceptarme desde el Nivel Bachillerato, dejarme pisar sus espacios, jardines murales, edificios y aulas. Lograron forjar un pensamiento científico sin olvidar el lado humano y permitirme terminar una carrera.

A todos los compañeros del Laboratorio de Físicoquímica del ICMYL de la UNAM,

Que me brindaron amistad y apoyo, en especial a Toño, Toni, Adrián, Héctor y Edgar que me ayudaron a resolver mis dudas en varios experimentos.

A Fanny y Salvador Pérez Cabello.

Los cuales me enseñaron a conocer mi cuerpo, saber que puedo ser mejor y luchar para alcanzarlo.

Al Maestro Armando García Neri.

Fue un gran apoyo a mi autoestima y un aliciente para estudiar química.

A todos mis compañeros, amigos y conocidos,

En especial a los "mazacotes" de la ENP 7, que me hicieron pasar momentos muy agradables, a los compañeros del primer semestre de la carrera, a los amigos de la "Oficina" y a los del equipo de Básquetbol de la Facultad de química.

RESUMEN

En este trabajo, se explica el uso del ferrato de potasio en un medio acuoso para poder encontrar oxidación de 16 plaguicidas organoclorados: α -BHC, β -BHC, γ -BHC δ -BHC, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endosulfan I, 4,4 DDE, Dieldrin, Endrin, Endosulfan II, 4,4 DDD, Endrin aldehído, Endosulfan sulfato y 4,4 DDT.

La primeras partes, de la tesis, son un resumen bibliográfico sobre la teoría que se ha encontrado, en varios artículos escritos sobre el ferrato de potasio, un pequeño resumen de un tema muy extenso como es el de los plaguicidas organoclorados.

La últimas partes entran de lleno en el experimento, desde la preparación del ferrato de potasio –es un compuesto difícil de conseguir en el mercado-, el desarrollo del experimento y la presentación de los valores encontrados antes y después de hacer el experimento.

Se termina con los análisis de los resultados y las conclusiones, dando una explicación de lo encontrado y una posible aplicación en el tratamiento de sustancias peligrosas, como lo son los plaguicidas organoclorados.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	2
Estrategia de trabajo	3
CAPÍTULO 3: FERRATO DE POTASIO (K_2FeO_4)	4
3.1 Hierro (VI)	4
3.2 Propiedades Físicas y Químicas del ferrato de potasio	4
3.3 Factores que afectan la estabilidad de disoluciones acuosas del ferrato de potasio	5
3.4 Historia del ferrato de potasio	5
3.5 Métodos de preparación	6
3.5.1 Preparación método húmedo	6
3.6 Procedimiento experimental para obtención del ferrato de potasio	7
3.7 Espectros del ferrato de potasio	8
3.8 Ferrato de potasio como un oxidante	9
3.9 Electroquímica del ferrato de potasio	10
3.10 Otros usos que se le han dado al ferrato de potasio	11
3.10.1 Coagulación y floculación	12
3.10.2 Oxidación del azufre	15
CAPÍTULO 4: PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS	16
4.1 Definición de plaguicida	16
4.2 Clasificación de plaguicidas	17
4.2.1 Concentración	17
4.2.2 Organismos que controlan	17
4.2.3 Modo de acción	18
4.2.4 Composición química	18
4.2.5 Persistencia	19
4.2.6 Uso al que se destina	20
4.2.7 Términos complementarios	20
4.3 Estructura	21
4.4 Los contaminantes orgánicos persistentes (COPS)	21
4.5 Historia de los plaguicidas	22
4.6 Indicios de contaminación del ambiente por plaguicidas organoclorados	24
4.7 Convenio de Estocolmo	26
4.7.1 Las sustancias propuestas como contaminantes persistentes	27
4.8 Fuentes de emisión y generación	28
4.9 Persistencia en el ambiente de plaguicidas organoclorados	28
4.10 Daños en organismos causados por plaguicidas organoclorados	29

4.11 Situación de los plaguicidas en México	30
4.11.1 Datos de producción industrial de los plaguicidas	32
4.12 Comercio de plaguicidas en México	34
4.13 Marco jurídico	35
4.14 Estudios de investigación realizados en México	40
4.15 Sumario del capítulo	42
CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA EXPERIMENTA	43
5.1 Preparación de ferrato de potasio	43
5.2 Experimento para oxidación de plaguicidas organoclorados	45
5.3 Datos experimentales	47
5.3.1 Valores de concentración de plaguicidas organoclorados en agua a pH 9	47
5.3.2 Valores de concentración de plaguicidas organoclorados en agua a pH 9 y 0.5 g de ferrato de potasio	48
5.4 Gráficas de plaguicidas organoclorados que presentaron degradación con el tiempo	50
CAPÍTULO 6: ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
6.1 Disminución de la concentración con el tiempo	52
6.1.1 Heptacloro	53
6.1.1.1 Heptacloro con ferrato de potasio	53
6.1.2 Aldrin	55
6.1.2.1 Aldrin con ferrato de potasio	56
6.1.3 4,4 DDE	56
6.1.3.1 4,4 DDE con ferrato de potasio	57
6.2 Posibles reacciones	58
6.3 El caso del Endosulfan	60
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES	63
Recomendaciones	64
CAPÍTULO 8 BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	68
Anexo A	68
Anexo B	70

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN.

El ser humano a largo de su historia, trata de dominar la naturaleza, en los vestigios que dejaron las civilizaciones anteriores, demuestran el respeto al equilibrio entre sus actividades y el ambiente en que vivían.

Son dos cosas las que han logrado que el ser humano rompa la armonía entre el entorno y él mismo: la explosión demográfica y el crecimiento exponencial de la tecnología, con una visión de obtener beneficios sin darnos cuenta del daño que causa al planeta.

La ciencia, en la cual, desde un principio se apostó que lograría el progreso del género humano, ha sido manipulada para lograr a pasos agigantados dicho proceso.

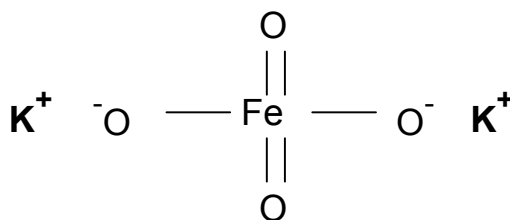
Los plaguicidas organoclorados son una prueba de esto. En el afán de lograr más producción en los plantíos, al ser afectados estos por plagas, los científicos buscan compuestos que ataquen el problema, sin causar daño a las plantas ni a los consumidores a los que están destinados

Al utilizarlos controlaban las plagas, sin embargo en los últimos tiempos estos compuestos han originado un desequilibrio muy grave en el ambiente, al ser muy persistentes en organismos (diferentes a los que estaban destinada su acción) y en el medio ambiente (en agua, aire y suelo).

Recientemente se ha buscado encontrar sustancias que logren remover, hacer reaccionar o convertir en una sustancia más sencilla estos compuestos y sean más fácilmente degradables en el medio en que se encuentran.

Una sal de hierro ha sido estudiada por su alto poder de oxidación, y se han reportado beneficios al degradar varias sustancias y a la par esta sustancia no contamina al no formarse compuestos de hierro más complejos y tóxicos.

Es así como se busca estudiar la oxidación de plaguicidas en un medio acuoso con la sal de Hierro llamada: “**ferrato de potasio**”



CAPÍTULO 2

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la oxidación de plaguicidas organoclorados que presenten algún cambio significativo en agua, al ser tratados con ferrato de potasio.

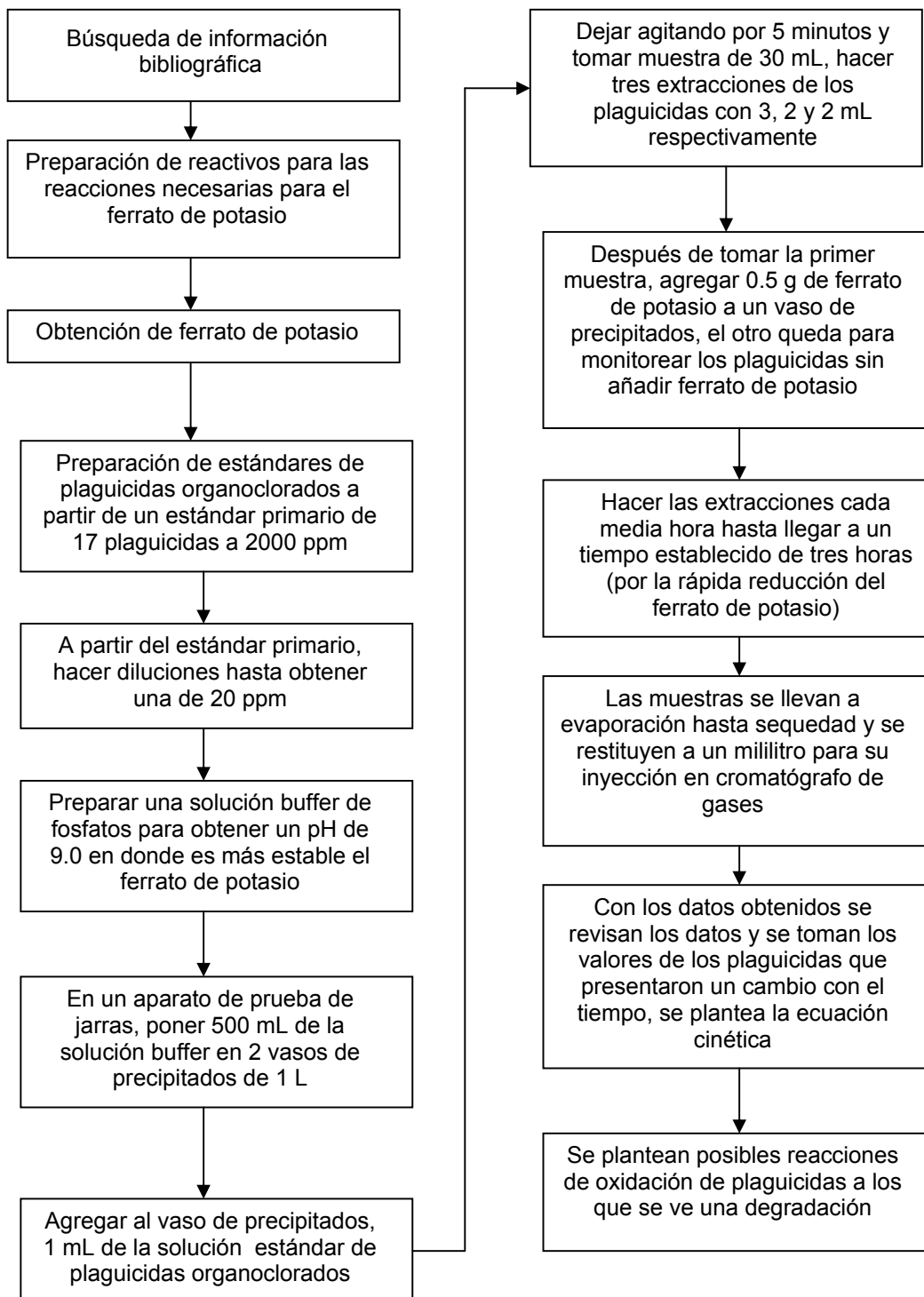
OBJETIVO PARTICULARES:

Encontrar plaguicidas de una mezcla de 16 compuestos, que sean atacados por la oxidación del ferrato de potasio en agua.

Establecer una posible reacción que se lleva a cabo al oxidar los plaguicidas organoclorados.

Calcular la constante cinética de los plaguicidas organoclorados que demuestren una tendencia de oxidación con el tiempo a temperatura ambiente y agitación constante.

ESTRATEGIA DE TRABAJO



CAPÍTULO 3

FERRATO DE POTASIO (K_2FeO_4).

3. 1 Hierro (VI).

Los últimos estudios realizados con el ion ferrato (FeO_4^{2-}), han mostrado sus propiedades como oxidante de la materia orgánica, como coagulante al reducirse a Fe(III) en el tratamiento de aguas.

En el ion ferrato, se encuentra el Hierro en un elevado estado de oxidación Fe^{6+} , el cual es inestable, puesto que se oxida fácilmente al estar en contacto con varias sustancias, especialmente sustancias orgánicas y sustancias acuosas.

3.2 Propiedades Físicas y Químicas del ferrato de potasio.

Estado físico: Sólido, es una sal color púrpura oscuro, casi negro.

Peso molecular: 198 g/gmol.

Punto de fusión: 400°C

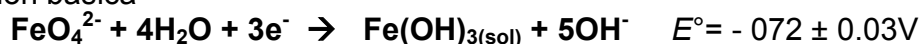
$\Delta H_f^\circ = -115 \pm 1$ kcal/mol

Entropía: 9 ± 4 e.u.

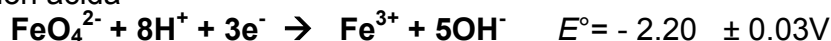
Energía libre de Formación: -77 ± 2 kcal/mol.¹

Potenciales de reducción:

Solución básica



Solución ácida



Contribución de peso molecular del hierro en la molécula: 28.2%

Contribución de peso molecular del oxígeno en la molécula: 32.315%

Contribución de peso molecular del potasio en la molécula: 39.485%

3.3 Factores que afectan la estabilidad de disoluciones acuosas del ferrato de potasio.^{2,3}

- *Efecto de la temperatura.* La temperatura afecta en una forma determinante la estabilidad de las soluciones acuosas. El estudio se llevo a cabo a 25°C y a 0.5°C con una disolución 0.01 M. A 25°C se demostró que la concentración del Ferrato de potasio decaía en un 10% en un periodo de 2 Horas; a los 0.5°C se encontró que en el mismo tiempo solo fue de 2%. Es decir a mayor temperatura, la descomposición de las disoluciones acuosas del ferrato es mayor.
- *Efecto de la alcalinidad.* Con la misma concentración para el efecto de la temperatura, se agregaron a un cierto volumen de dos disoluciones de Hidróxido de potasio, de 3 M y 6 M, durante dos horas. En la concentración de 6 M en ese intervalo de tiempo, solo se descompuso el 5%, pero en la concentración de 3 M fue casi el 90%.
- *Efecto de la concentración.* Los estudios han demostrado que a mayor concentración en las disoluciones del Ferrato de potasio, mayor es la inestabilidad de la solución. En un periodo de 2.5 horas, con una disolución de 0.010 tuvo un decremento del 79.5%; con una disolución de 0.0019 solo se descompuso el 37.4%.
- *Efecto de la luz.* El efecto de la luz es despreciable en los experimentos llevados en los puntos anteriores.

3.4 Historia del ferrato de potasio.

La historia del ferrato, nos muestra el porque de los procedimientos que se llevan a cabo hoy en día para su preparación.⁴

Es en el principio del año de 1702, cuando el químico y físico alemán Georg Stahl, menciona la apariencia de un compuesto inestable de color rojo-púrpura cuando la masa fundida resultante de la detonación de una mezcla de salitre y limaduras de hierro disueltas en agua.

Cuando Eckerberg y Becquerel en 1834 calentaron una mezcla roja de potasa y varios minerales de hierro, observaron colores similares, ahora podemos diagnosticar que se trataba del dianión ferrato FeO_4^{2-} . Pero la atribución de estos colores a altas valencias de las especies del hierro se le atribuyen a Frémy, quien en la década de 1840 sugirió la formula de un tipo de oxido el FeO_3 . A pesar de que nunca fue aislado el oxido de hierro FeO_3 , la presencia del hierro hexavalente en ferrato de potasio y ferrato de bario fue demostrado por varios métodos cuando

se presentaban los resultados, permitiéndole a Mohecer escribir una detallada revisión de los ferratos y su química en 1897.

Moecer describe tres tipos de preparación del potasio de ferrato, una vía seca calentando varios minerales que contenga potasio y hierro.; una vía electroquímica, haciendo pasar una corriente eléctrica a una solución de potasa con un ánodo de hierro; y en una vía húmeda, oxidando en una solución básica de hipoclorito o hipobromito una sal de hierro (III).

En el siglo XX se le dio el privilegio al último método de preparación.

3.5 Métodos de preparación.

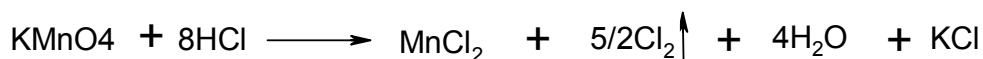
Existen tres métodos para la preparación del ferrato:

- i. *Método electroquímico.* se usa una aleación o una barra de hierro como el ánodo y los hidróxidos de potasio y sodio como electrolitos. El rango de producción es altamente dependiente de la temperatura del electrolito y la densidad de corriente;
- ii. *Método seco.* se usan varios minerales que contengan oxido de hierro, estos se calientan o funden bajo condiciones altamente alcalinas y un flujo de oxígeno. Este proceso es muy peligroso y llevarlo a cabo es difícil, puesto que el proceso puede autodetonarse y explotar a temperaturas altas;
- iii. *Método húmedo.* En este método, una sal de Hierro(III) es oxidada en condiciones alcalinas muy fuertes, se usa hipoclorito o cloro gaseoso como oxidantes. Este último es considerado el más práctico y fácil de hacer.

3.5.1 Preparación método húmedo.

Reacciones que se llevan a cabo en el método húmedo:

Reacción para la producción de Cloro gas



Reacción para producción de hipoclorito



Reacción de oxidación de la sal de Hierro (III)



3.6 Procedimiento experimental para obtención de ferrato de potasio.

Este proceso es una modificación hecha por C.li, X.Z.Li y N. Graham (2005)⁵ al método hecho por G. W Thompson, L. T Ockerman, y J. M. Schreyer (1951)⁶.

La modificación estriba en el cambio de producción de Hipoclorito de sodio, al burbujear una solución de hidróxido de potasio con gas cloro, por la producción del Hipoclorito de potasio con una solución de Hidróxido de potasio y el gas cloro.

El método se describe a continuación:

165 mililitros de ácido clorhídrico al 37% se hace reaccionar agregándole lentamente Permanganato de potasio (KMnO_4) para producir gas cloro. El cloro es agregado a una solución preenfriada de KOH, esta solución es hecha con 60 gramos de KOH y 100 mililitros de agua. Se hace burbujear el cloro con agitación de la solución por 2 horas. Después del tiempo de burbujeo del gas, una cantidad de 90 gramos de KOH se agrega poco a poco a la solución, formándose una suspensión, que es enfriada, hasta ver un precipitado.

El precipitado de KCl es removido de la suspensión por filtración, usando papel filtro tipo GF/C, lixiviando una solución altamente alcalina y concentrada de hipoclorito de potasio.

Esta solución amarilla de hipoclorito de potasio se agita rápidamente mientras se agregan 37.5 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pulverizado, es agregado lentamente por casi 1 hora bajo condiciones frías ($<5^\circ\text{C}$). En estas condiciones el Hierro (III) comienza a oxidarse a Hierro (VI), y la solución se torna en un color púrpura oscuro. Una cantidad de 30 gramos de hidróxido de potasio se agrega en pequeñas porciones a la solución de Hierro(VI) y la mezcla se agita durante 20 minutos. La solución resultante se mantiene por cuarenta minutos.

La mezcla púrpura oscura se filtra con un filtro de vidrio (P-0), después el filtrado es descartado, y el precipitado es lavado seis veces con 25 mililitros de una solución de hidróxido de potasio 1 M previamente enfriada. El filtrado de los lavados se colecta y se adiciona a un matraz que contenga 300 mililitros de una solución saturada fría de hidróxido de potasio. La solución se deja reposar por diez minutos, y se filtra inicialmente con un filtro de vidrio (P-3) seguida por un doble filtrado con papel filtro Whatman GF/A. El precipitado se lava con n-hexano, cuatro veces con 25 mililitros, con n-pentano cuatro veces con 25 mililitros, con metanol cuatro veces con 10 mililitros, (es importante secar el ferrato, puesto que reacciona muy fácilmente con los alcoholes si se encuentra en fase acuosa o si está húmedo) y éter etílico dos veces con 10 mililitros.

El producto final, ferrato de potasio sólido (color negro), se colecta y se guarda en un desecador al vacío.

3.7 Espectros del ferrato de potasio.^{5,7}

El K_2FeO_4 es isomorfo con el K_2SO_4 . El FeO_4^- tiene una estructura tetraédrica en su forma cristalina. Para determinar las características del ferrato de potasio, tres muestras de ferrato se prepararon con diferentes purzas, 75%, 90%, y 99% las cuales fueron analizadas con XRD (Difracción de Rayos X).

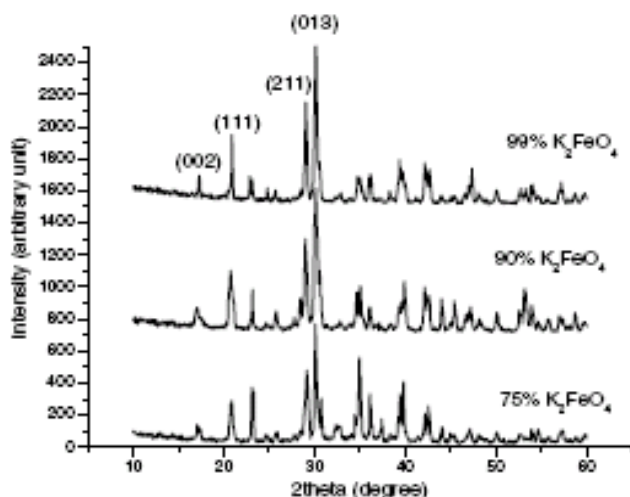


Figura 2.1
Espectro XRD de tres muestras diferentes del K_2FeO_4 .⁵

Los picos de 002, 111, 211, y 013, corresponden al Ferrato de potasio sólido. El pico principal (013) está a 30.1° (2θ). Las intensidades máximas en las muestras del ferrato son de 767, 912 y 1001, para las muestras de 75%, 90%, y 99%, respectivamente. Se observa que el ferrato con mayor pureza tiene el pico más grande, y una fuerte respuesta al espectro XRD. Los resultados arrojan que tiene una estructura geométrica con un espacio de grupo D_{2h} ($Pnma$) y $a=7.705 \text{ \AA}$, $b=5.863 \text{ \AA}$ $c=10.36 \text{ \AA}$, obtenidas de la ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

La concentración del ferrato de potasio en una solución acuosa, fue determinada por espectroscopia UV/visible y el espectro de absorción es el que se muestra:

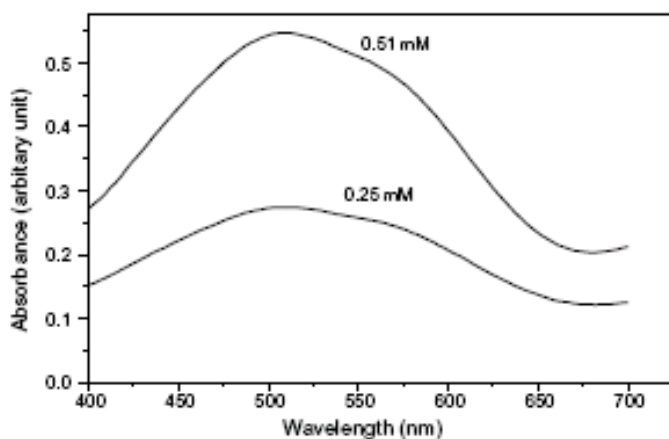


Figura 2.2
Espectro visible del $Fe(VI)$ en solución acuosa.⁵

Las concentraciones fueron de 0.25 mM y 0.51 mM, el valor máximo de absorbancia se dio a 510 nm. La absorptividad molar a 510 nm a sido determinada previamente, y es de $1150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ por Bielski y Thomas (1987)²⁶.

Se ha encontrado que en los estudio de EPR (Resonancia Electrónica Paramétrica), que los compuestos de sales de potasio K_2MO_4 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$) presentan la misma estructura, y los cambios que sufren con la temperatura pueden ser predichos para el Fe(VI) con estas sales.

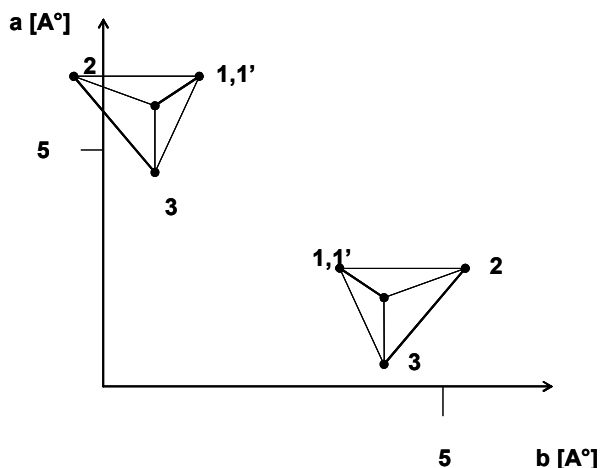
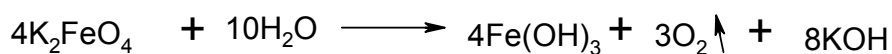


Figura 2.3.
Proyección de dos poliedros inequivalentes de MO_4 en la estructura de K_2MO_4 ($\text{M} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Se}$) dentro del plano (001) ($z = 1/4$).⁷

3.8 Ferrato de potasio como un oxidante.

En soluciones ácidas o neutras, el ion es rápidamente reducido a Fe(III) por el agua. El oxígeno se desprende y se forman compuestos complejos con el hierro.

Reacciones del ferrato de potasio con agua



En una solución básica, el rango de descomposición es variable. El pH y la temperatura son factores clave, pero la luz no afecta la estabilidad de las soluciones del ferrato. En estudios recientes se descubrió que el menor rango de descomposición de reducción del ferrato ocurre entre valores de pH entre 9.4 y 9.7.

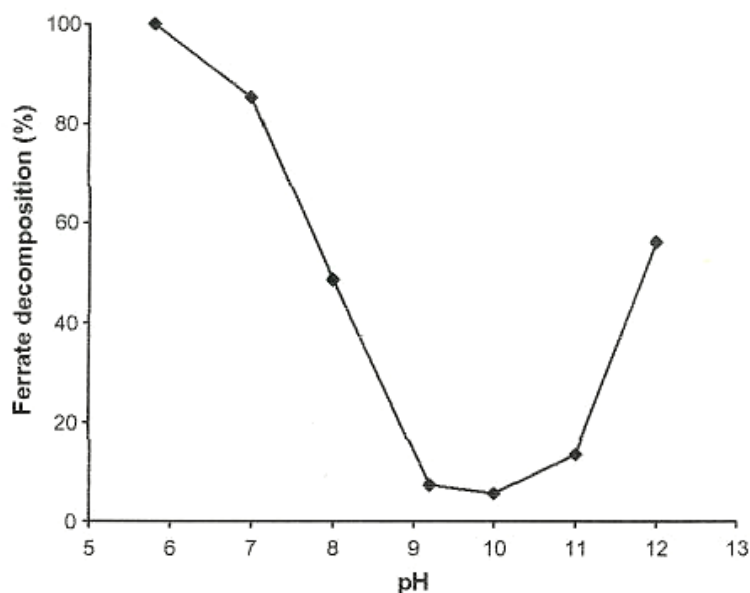
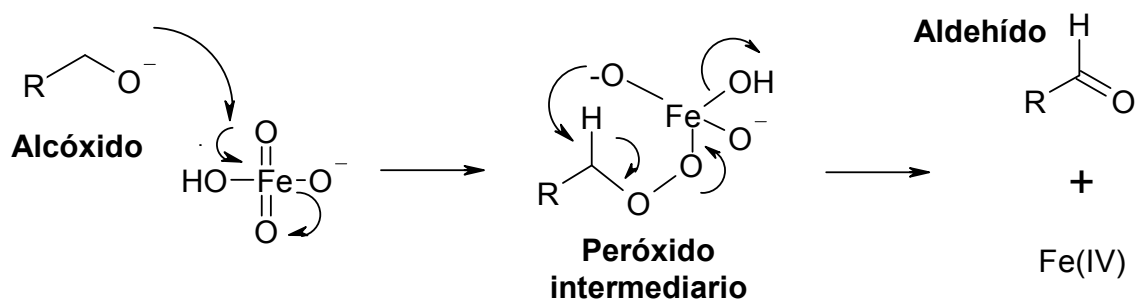


Figura 2.4
Estabilidad del ferrato variando el pH⁸

El ferrato de potasio es insoluble en solventes orgánicos comunes. Puede ser suspendido en éter, cloroformo, benceno y otros solventes orgánicos que no se descompongan rápidamente, pero en alcoholes, no deben de contener más del 20% de agua. Por arriba de estos límites, se lleva a cabo una descomposición muy rápida y se forman aldehídos y cetonas.

Esta es una propuesta hecha en el 2000⁹, la reacción de un alcóxido con el ferrato, genera un aldehído y el hierro se reduce a Fe(IV):



3.10 Electroquímica del ferrato de potasio.

Los potenciales de reducción para el par de ferrato Fe(VI)/Fe(III) han sido estimados en 2.20 V y 0.72 V (solución ácida y básica respectivamente); estos valores son significativamente más altos que los iones correspondientes de metales como el manganeso Mn(VII)/Mn(IV) [$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)=1.679$ y 0.588 V en pH 1 y 14 respectivamente] o Cromo Cr(VI)/Cr(III) [$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.33$ V en

medio ácido, $E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3) = -0.12 \text{ V}$ en medio básico]. Los ferratos tienen un mayor poder oxidante, que sus contrapartes manganeso y cromo.

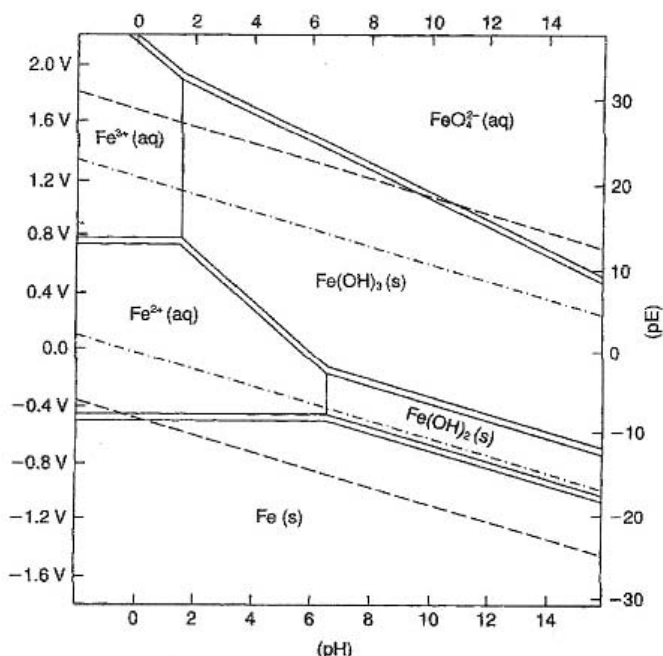


Figura 2.5
Diagrama de Pourbaix
(potencial de reducción
vs pH) para soluciones
1 M de Hierro. ⁸

Durante la década de 1960, se publicaron dos reportes contradictorios, hicieron posible el uso del ferrato de potasio en las reacciones orgánicas, pero el primer estudio sistemático del estudio fue llevado por Audette. Este autor reporto la oxidación de los alcoholes y aminas a sus correspondientes aldehídos o cetonas usando una solución de ferrato de potasio en agua o en mezclas de agua/Dimetil sulfoxido, -diglima, o dioxano.

3.10 Otros usos que se le han dado al ferrato de potasio.

Otro uso del ferrato fue el que le dieron L. Wei y L. Yong Mei (2004)¹⁰, al usarlo en una preoxidación en el tratamiento de materia orgánica natural en aguas de lagos. El agua de los lagos con una alta concentración de materia orgánica, tienen una alta capacidad a evitar la coagulación, puesto que afecta la estabilidad con partículas de materia inorgánica. Este estudio se baso en hacer una planta piloto para evaluar la efectividad del ferrato. Ellos encontraron una reducción sustancial en la turbidez residual después de la sedimentación y filtración, después de aplicar una dosificación baja (1 – 5 mg/L de K_2FeO_4), esto puede reducir palpablemente la cantidad del coagulante.

La mejora en la calidad del agua, se vio en la reducción del color, DQO, hierro, manganeso, bacterias totales, y se observo algo similar en la turbidez natural.

La formación de Fe^{3+} después de la reducción del Fe^{6+} , tiene un papel importante, en el mejoramiento de la coagulación. El ferrato puede emplearse en el tratamiento para el agua de beber por una simple adición de una solución de este antes de la coagulación.

3.10.1 Coagulación y floculación.

La experimentación para el ferrato de potasio con la coagulación y floculación, se llevó a cabo en un sistema de seis unidades con agitación:

En las mezclas de agua a tratar, se calculó la cantidad de solución de ferrato de potasio que se iba a utilizar, y el tiempo de mezclado y residencia en los recipientes, antes de la adición del sulfato de aluminio.

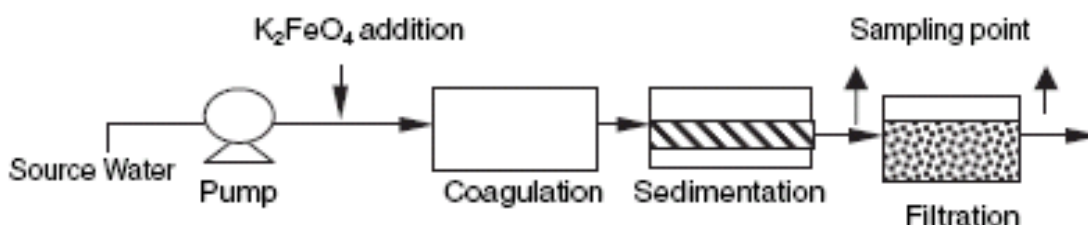


Figura 2.6
Planta piloto para pruebas en agua usando ferrato de potasio.¹⁰

Todas las muestras se le aplicó el proceso de coagulación con aluminio, al aplicar un volumen conocido de solución a 300 rpm por un minuto.

Enseguida, las muestras de agua fueron agitadas a 60 rpm por 10 min, y dejándolas reposar para su sedimentación por 30 minutos, entonces los parámetros fueron determinados.

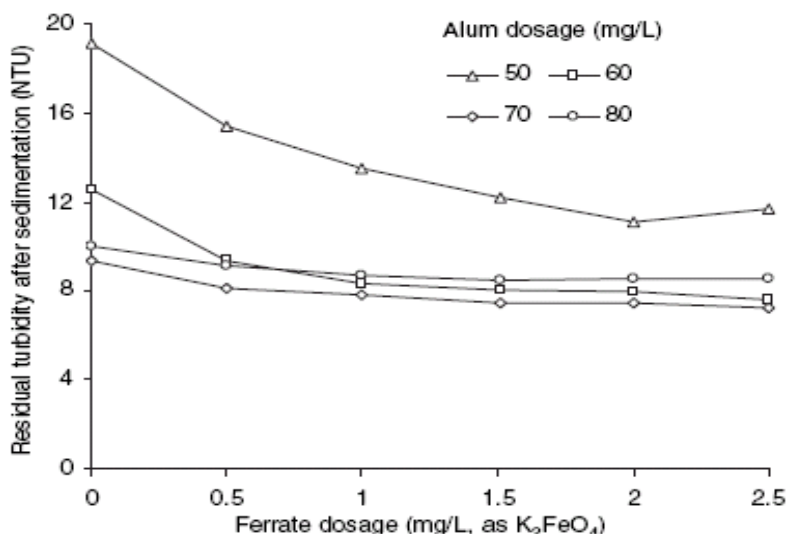


Figura 2.7.
Variación de la turbidez al agregar ferrato de potasio, después de la sedimentación.¹⁰

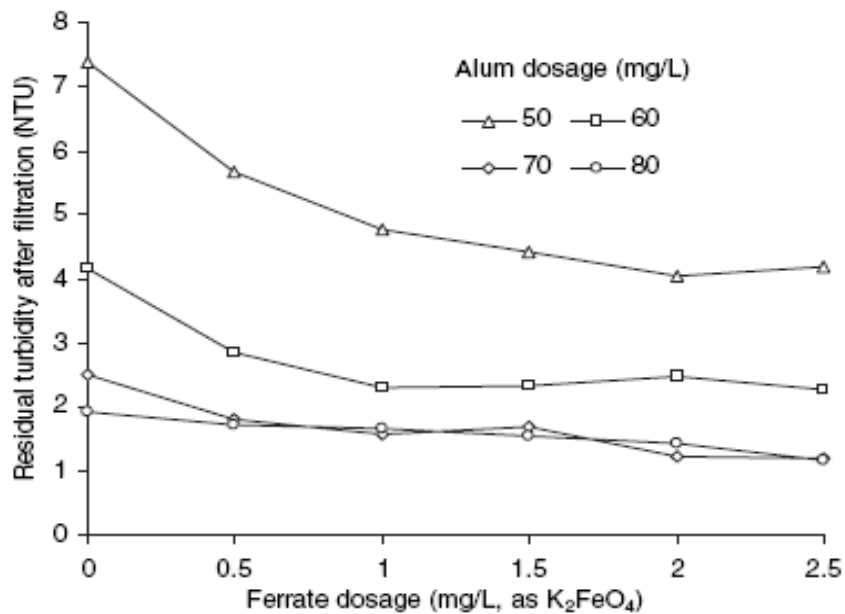


Figura 2.8
Variación de la turbidez al agregar ferrato de potasio, después de la filtración.¹⁰

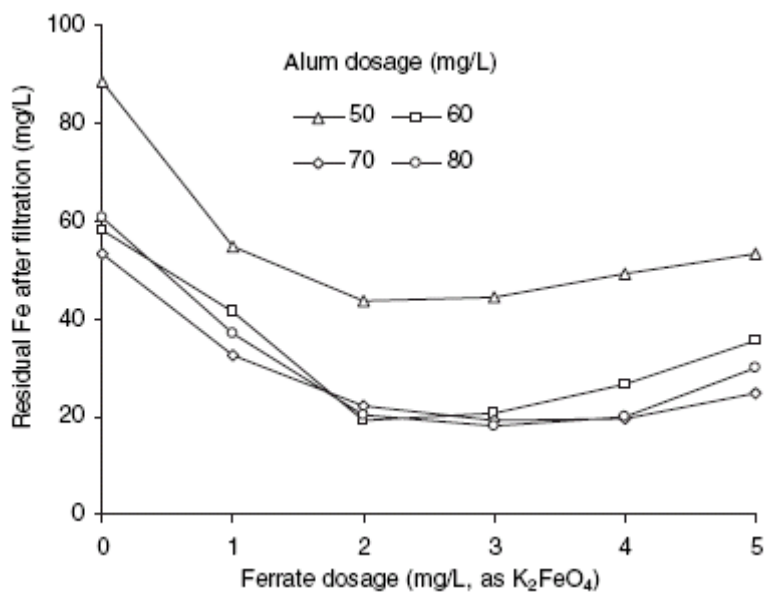


Figura 2.9
Variación de la concentración de hierro residual después de la filtración.¹⁰

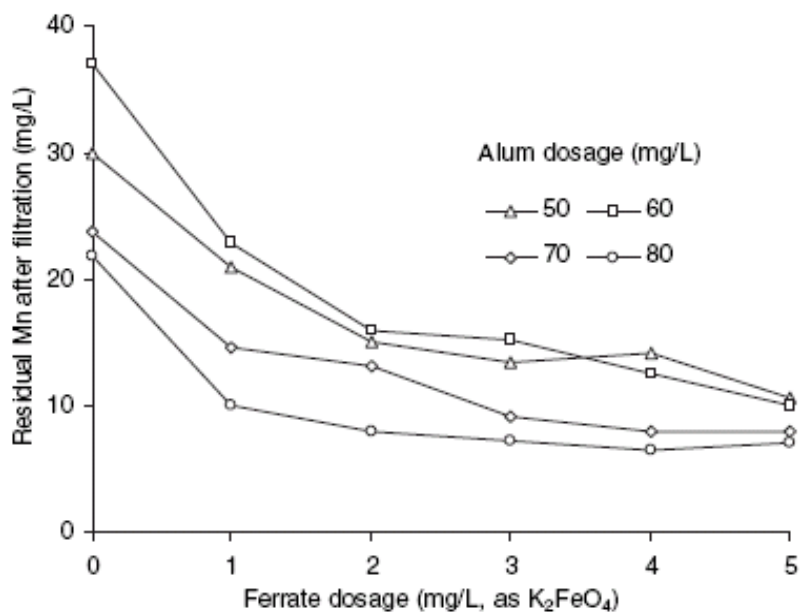


Figura 2.10
Variación de la concentración de Manganese residual después de la filtración.¹⁰

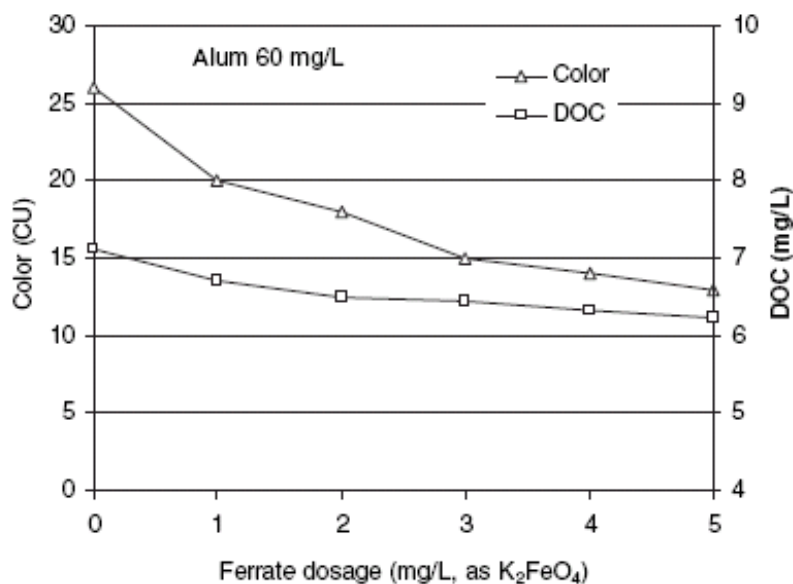
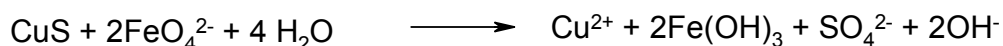
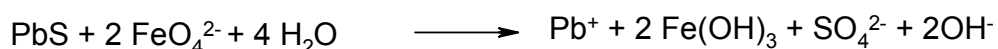
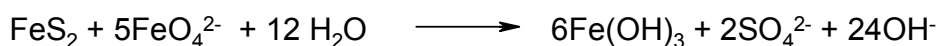


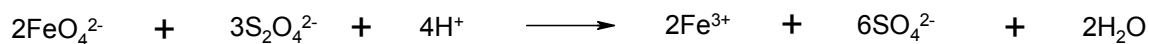
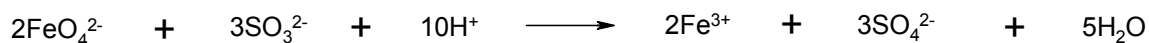
Figura 2.11
Variación del color y de la DQO, con respecto a la dosificación del ferrato de potasio.¹⁰

3.10.2 Oxidación del Azufre.

Otro uso, se da en la oxidación del azufre. Los estudios han revelado que oxida compuestos azufrados ya sean estos orgánicos o inorgánicos Murshed junto con otros investigadores, en el 2002, habla de la oxidación en minerales remanentes de las minas. Estos al ser expuestos al agua o al oxígeno de la atmósfera, ocurre un lixiviado, el drenado ácido de las minas, impactando el ambiente, con metales pesados y ácido. La reacción con ferrato, libera los metales, para su recuperación y los sulfuros los convierte en sulfatos.¹¹



Las reacciones encontradas para iones de oxisulfuros inorgánicos son las siguientes:¹²



Estas últimas reacciones son importantes para nuestros resultados.

CAPÍTULO 4

PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS.

Los plaguicidas usados en este estudio es una mezcla de 16 plaguicidas, y son los siguientes:

- i. α -BHC
- ii. β -BHC
- iii. γ -BHC
- iv. δ -BHC
- v. Heptacloro
- vi. Aldrin
- vii. Heptacloro epóxido
- viii. Endosulfan I
- ix. 4,4 DDE
- x. Dieldrin
- xi. Endrin
- xii. Endosulfan II
- xiii. 4,4 DDD
- xiv. Endrin aldehído
- xv. Endosulfan sulfato
- xvi. 4,4 DDT

Tendremos que definir antes que es un plaguicida:

4.1 Definición de plaguicida.

Se denomina plaguicida a cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destine a controlar una plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas y de animales, así como las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal. Otros ejemplos, son las plagas que causan daño durante el almacenamiento o transporte de los alimentos u otros bienes materiales, así como las que interfieran con el bienestar del hombre y de los animales. Se incluyen en esta definición las sustancias defoliantes y las desecantes.¹³

En México, la autoridad que regula a los plaguicidas es la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) que fue creada a través del decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación (DOF) el día 15 de octubre de 1987.¹⁴

4.2 Clasificación de plaguicidas.

Los plaguicidas pueden clasificarse de acuerdo con la CICOPLAFEST de la siguiente manera:

4.2.1 Concentración.

- *Ingrediente activo:*

Compuesto químico que ejerce la acción de plaguicida.

- *Plaguicida técnico:*

La máxima concentración del ingrediente activo obtenida como resultado final de su fabricación, de la cual se parte para preparar un plaguicida controlado.

- *Plaguicida formulado*

Mezcla de uno o más plaguicidas técnicos, con uno o más ingredientes conocidos como “inertes”, cuyo objeto es dar estabilidad al ingrediente activo o hacerlo útil o eficaz; constituye la forma usual de aplicación de plaguicidas.

4.2.2. Organismos que controlan.

Los plaguicidas se pueden clasificar de varias maneras, por ejemplo de acuerdo a los organismos que controlan:

- **Insecticidas y acaricidas.**

Son sustancias o mezcla de ellas utilizadas para prevenir, matar, repeler o disminuir poblaciones de insectos como cucarachas, termitas, chapulines, pulgones, escarabajos. Los acaricidas controlan organismos de tamaño pequeño parecidos a las arañas que pueden transmitir enfermedades a las plantas, como la araña roja.

- **Herbicidas.**

Son sustancias de origen orgánico u organosintético que se aplican para combatir poblaciones vegetales indeseables, como zacate, quelite, verdolaga, malva y trébol.

- **Fungicidas.**

Son compuestos que se usan para prevenir y detener el ataque de hongos fitopatógenos como la roya, el carbón y mildiu.

- **Fumigantes.**

Son compuestos químicos que en contacto con el oxígeno del aire se gasifican produciendo vapores o humo y son de efecto mortal para insectos, hongos, nemátodos y roedores. Se utilizan en lugares cerrados o se aplican directamente al suelo.

- **Rodenticidas o Roedoricidas.**

Son materiales que se utilizan solos o como cebos preparados para abatir poblaciones de roedores, como ratas, tuzas y ardillas.

- **Nematicidas.**

Son sustancias destinadas a detener y prevenir el ataque de organismos con forma de diminutos gusanos que habitan bajo la tierra y causan importantes daños en las plantas.

Existen otro tipo de plaguicidas:

- **Molusquicidas.**

Su uso es contra moluscos.

- **Ovicidas.**

Atacan especialmente huevos de insecto o algún otro organismo pequeño.

- **Avicidas.**

Cuando las aves se vuelven una plaga.

- **Bactericidas.**

El blanco de acción son bacterias, algunos también conocidos como antibióticos al aplicarse en un organismo.

4.2.3. Modo de acción.

- De contacto.
- Sistémicos.
- Repelentes.
- De ingestión.
- Fumigantes.
- Defoliantes.

4.2.4. Composición química.

- **Organoclorados.**
- Piretroides.
- Organoazufrados.
- Organofosforados
- Aceites minerales.
- Clorofenoxi.
- Carbamatos.
- Carboxamidas.
- Tiocarbamatos.
- Ftalimidas.

- Organoestánicos.
- Bupiridílicos.
- Derivados de los ácidos tricloroacético y tricloropicolínico.
- Dinitrofenoles.
- Triazinas.
- Tricloropicolínico.
- Derivados de la urea.
- Compuestos de cobre.
- Guanidinas y naftoquinonas.

4.2.5. Persistencia.

- Ligeramente persistentes:
< 4 semanas.

- Poco persistentes:
4 – 26 semanas.

- Moderadamente persistentes.
27 – 52 semanas.

- Altamente persistentes:
1 – 20 años.

- Permanentes
> 20 años

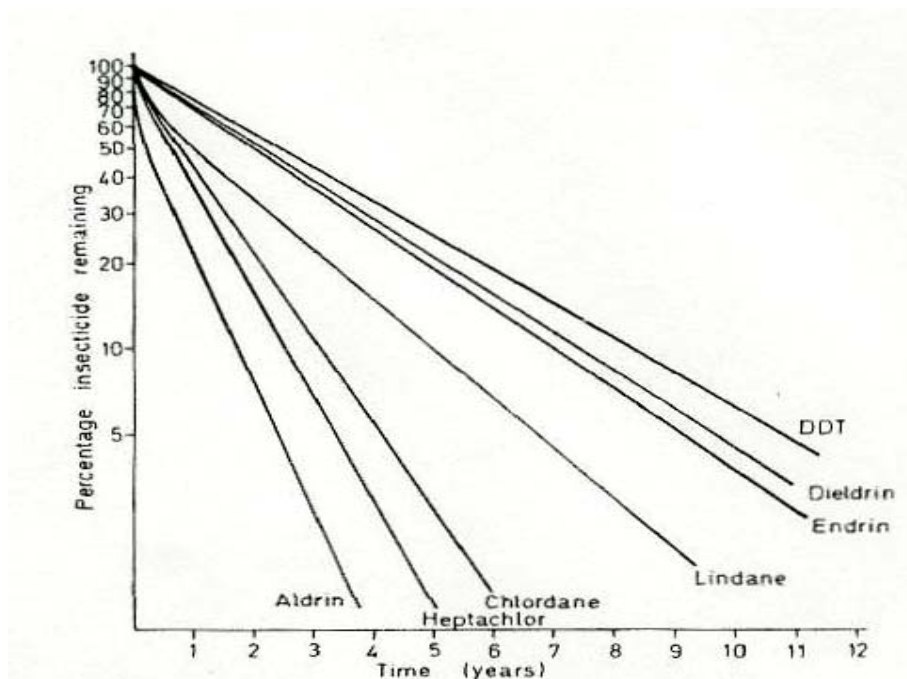


Figura 4.1 Persistencia de plaguicidas organoclorados en sedimentos.¹⁵

4.2.6. Uso al que se destinan.

- Agrícola.
- Urbano.
- Pecuario.
- Industrial.
- Forestal.
- Para jardinería.
- Doméstico.

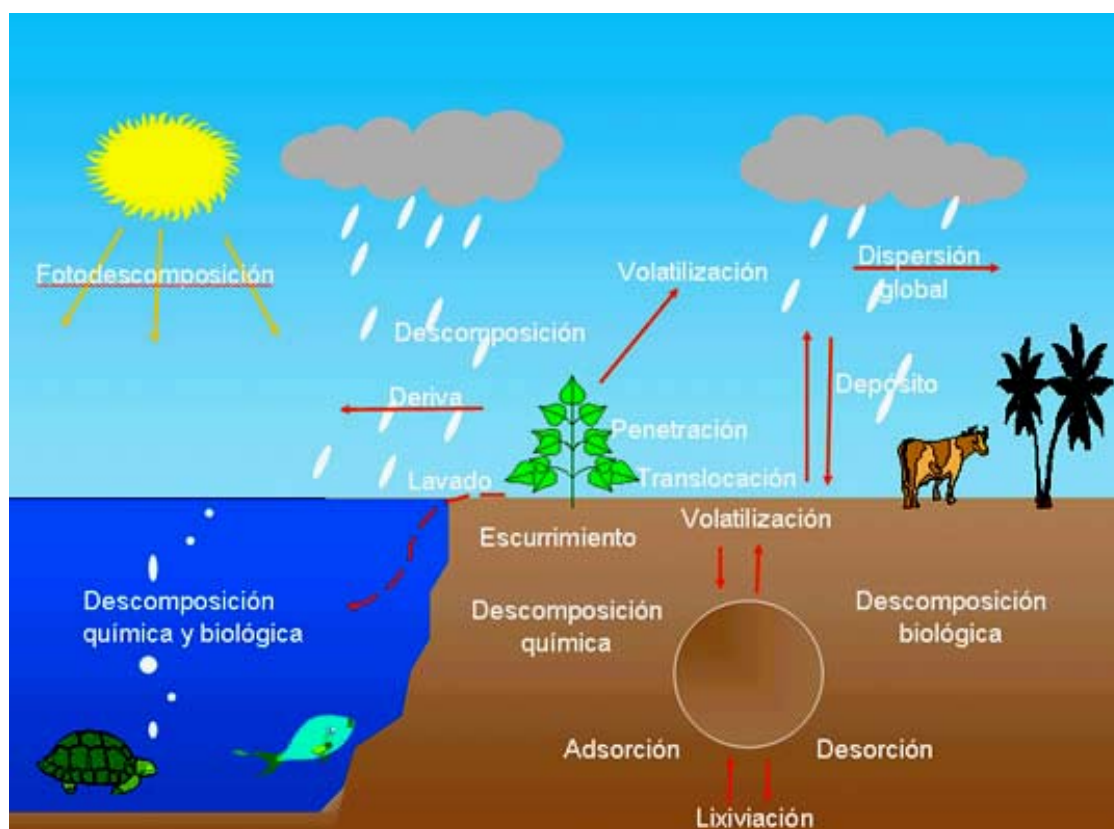


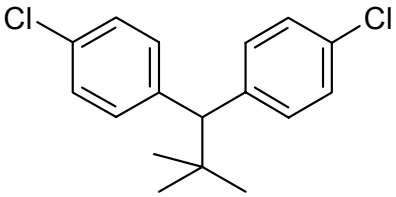
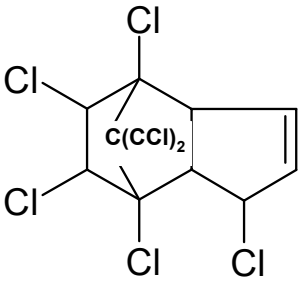
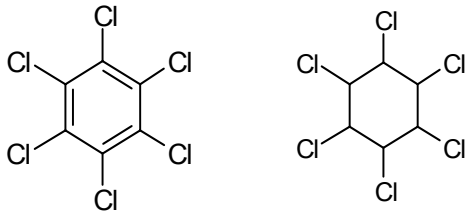
Figura 4.2 Los plaguicidas y su transporte en el ambiente.¹⁶

4.2.7 Términos complementarios.

- **Transporte:** Lixiviación y percolación del agua.
- **Bioacumulación:** Cantidad de un plaguicida que un organismo acumula por adsorción y absorción superficial, oral u otro.
- **Toxicidad:** Capacidad de una sustancia química de causar daños en la estructura o funciones de los organismos vivos o incluso la muerte. Depende de la administración o absorción y tiempo de exposición.

4.3 Estructura.

Tabla 4.1 Clasificación estructural de Insecticidas Organoclorados. ¹⁷

Diclorodifeniletanos		DDT, DDD Dicofol Peruano Metoxicloro DDE
Ciclodienos		Aldrin Dieldrin Heptacloro Clordano Endosulfan Endrin
Bencenos clorados Ciclohexanos		HCB HCH Lindano Isómeros BHC's

4.4 Los contaminantes orgánicos persistentes (COPS).

Las sustancias orgánicas que son persistentes, bioacumulables y que poseen características de toxicidad capaces de ocasionar efectos adversos a la salud o al ambiente se conocen como Sustancias Persistentes, Tóxicas y Bioacumulables (PBTs). Dependiendo de su movilidad en el ambiente, estas sustancias pueden ser de interés local, regional o global.

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) se definieron como una subclase de los PBT, los cuales tienen las siguientes propiedades:

- Poseen características tóxicas
- Son persistentes
- Son capaces de bioacumularse
- Son propensos al transporte atmosférico de largo alcance

4.5 Historia de los plaguicidas.

Desde el comienzo de la civilización, el hombre ha procurado continuamente improvisar las condiciones de vida, en su esfuerzo de producir cantidades adecuadas de comida, se ha opuesto al crecimiento de plagas de insectos y daños a las cosechas.¹⁷

Los textos antiguos e históricos nos muestran que la humanidad ha pasado por penurias a causa de las plagas.

La Biblia nos menciona varios desastres, el viejo testamento hace referencia a las plagas de Egipto, la langosta es una de ellas, y aún en nuestros días, las langostas son causantes de vastas pérdidas de comida en Oriente medio y África.

El padre de la Botánica, Teofrasto (300 D.C.), describe varias enfermedades de las plantas, conocidas ya en estos tiempos, tales como quemaduras, costras, enmohecimiento y putrefacción.

Las plagas mayores inhiben el crecimiento de las cosechas son: insectos, hongos y hierba mala, la idea de combatirlas por el uso de compuestos químicos no es nueva.

El azufre desde antes del año 1000 D.C., se usaba para prevenir daños por insectos y Homero también lo menciona como fumigante.

Plinio (79 A.C.), defiende el uso del Arsénico como insecticida y en el siglo XVI, los chinos aplicaron sumas moderadas de compuestos de Arsénico como insecticida. En el siglo XVII se conoce el primer insecticida natural: La Nicotina (de extractos de la planta del tabaco), fue usado en los plantíos de cereza y con los ácaros domésticos. Hamberg (1705) propuso cloruro de mercurio para preservar la madera y cien años después Prévost describió la inhibición de esporas por el sulfato de cobre.

La hambruna de la patata irlandesa de 1845 a 1849, mostró lo que puede ocurrir cuando una cosecha de comida fue agobiada por un desastre del cual no se conocía defensa. La cosecha de la papa fue virtualmente destruida por un ataque severo de un hongo: *Phytophthora infestans*, resultando en la muerte de más de un millón de personas (al menos 12% de la población), esto causó inanición y la emigración de un millón y medio de personas, especialmente a los Estados Unidos.

En 1900 el verde de París fue utilizado como extensamente como un insecticida, lo que causó la introducción de la primera legislación sobre el uso de insecticidas en Estados Unidos.

En 1930 realmente representa el comienzo de la era moderna de los plaguicidas orgánicos sintéticos, en 1939 el Dr. Paul Müller de la Swiss Geigy Company,

descubre las poderosas propiedades insecticidas del **1,1,1-tricloro-2,2-di-(p-clorofenil)etano, diclorodifeniltricloroetano o DDT**, preparado por Ziedler en 1874, fue manufacturado hasta 1943, y lentamente fue siendo el plaguicida más usado en el mundo. Es el miembro más importante de los plaguicidas organoclorados. Este compuesto controla piojos y el mosquito de la malaria, materialmente ayudó a las fuerzas del oeste para ganar la segunda guerra mundial, al permitir operaciones militares en los trópicos, que de otra manera, el daño por epidemias hubiera sido terrible. Siguiendo los pasos del DDT, se sintetizaron plaguicidas análogos, como el metoxicloro.

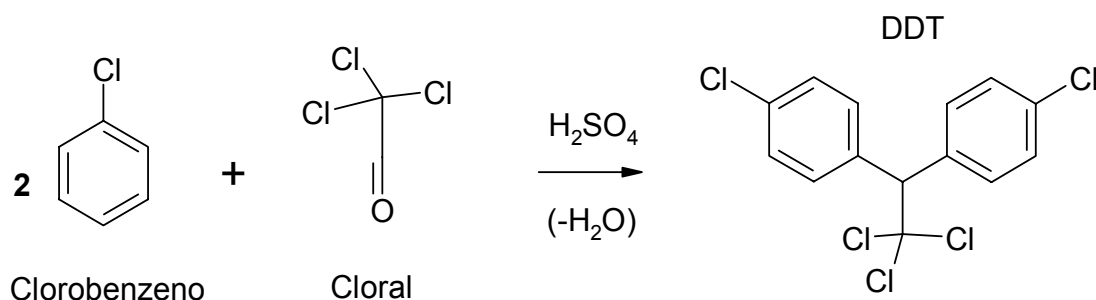


Figura 4.3 Reacciones para la producción del DDT.¹⁷

El DDT es producido por la condensación del cloral y el clorobenzeno en presencia de un exceso de ácido Sulfúrico concentrado. El producto consiste de 80% del producto deseado **p,p'**-, 20% del isómero **o,p'**- y trazas del isómero **o,o'**-. Sólo el isómero **p,p'**- tiene actividad significativa de plaguicida.

El Hexaclorociclohexano fue sintetizado por el inglés Michael Faraday en 1825, pero sus propiedades insecticidas no se conocieron hasta 1942. Desde 1945 muchos compuestos clorados, especialmente dienos hidrocarbonados fueron introducidos, sin embargo se esparcieron hasta la mitad de la década de 1950, ejemplos de ellos son el Aldrin, el Dieldrin, el Endrin y el Heptacloro.

La industria de los plaguicidas tuvo una producción a gran escala a finales de la segunda guerra mundial, en 1949 los principales países que exportaron en libras esterlinas son:

Estados Unidos de Norteamérica	£ 28 millones
Reino Unido	£ 3 millones
Francia	£ 1 millón
Suiza	£ 0.6 millones

El rápido crecimiento en la aplicación de pesticidas en países industrializados, como Europa Occidental y Estados Unidos de Norteamérica ha sido estimulado por el alto costo en la labor de la agricultura. Para 1965 el uso de los plaguicidas basado en su valor en efectivo sugiere cerca del 45% en los Estados Unidos de

Norteamérica, 25% en Europa occidental, 12% en Japón y el 18% restante en el mundo, incluyendo países comunistas. Así que menos del 10% del mercado esta en los países subdesarrollados. Sin embargo, es precisamente en estos países en donde se requiere protección de compuestos químicos en los plantíos. Ellos contienen el 49% de la población mundial y el 46% de tierras cultivables del planeta y sufren grandes pérdidas en las cosechas por las plagas.

En una escala mundial, las plagas destruyen una tercera parte de las plantaciones, durante su crecimiento, cosecha y almacenaje, pero en países en desarrollo, las perdidas son el 40% de todo lo producido.

La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Nutrición y la Agricultura) The United Nations Food and Agriculture Organization, ha estimado que sin el uso de los plaguicidas, el 50% de la producción total de algodón en los países en desarrollo sería destruida por las plagas.

Con lo anterior, se demuestra que la necesidad de comida y espacio con higiene, el ser humano a tenido que luchar con su entorno para poder “vivir” en una mejor comodidad, sin embargo la actividad humana a hecho un desequilibrio entre esta y el medio que la rodea.

4.6 Indicios de contaminación del ambiente por plaguicidas organoclorados.

Los estudios demostraron que los plaguicidas organoclorados eran muy persistentes en el ambiente.¹⁵

Los plaguicidas forman parte de unos compuestos orgánicos especialmente contaminantes en el ambiente, llamados Contaminantes Orgánicos Persistentes, los cuales se ha detectado ya su alta toxicidad y su uso desmedido por la actividad humana.

Durante la década de 1950 e inicios de la de 1960, se tuvo la evidencia de grandes cantidades de residuos en el suelo, cantidades pequeñas en agua y la duda de que pudieran ser fitotóxicos. Pequeñas cantidades de plaguicidas fueron encontradas en tejidos vegetales y animales; y en la leche de las vacas. Algunas veces al esparcirlos en agua en las campañas antimalaria, muchos peces morían, se decía que era un mal inevitable, pero sin importancia.

Cerca de los campos y bosques fumigados, se hallaban aves muertas, también en donde sembraban semillas previamente tratadas con plaguicidas.

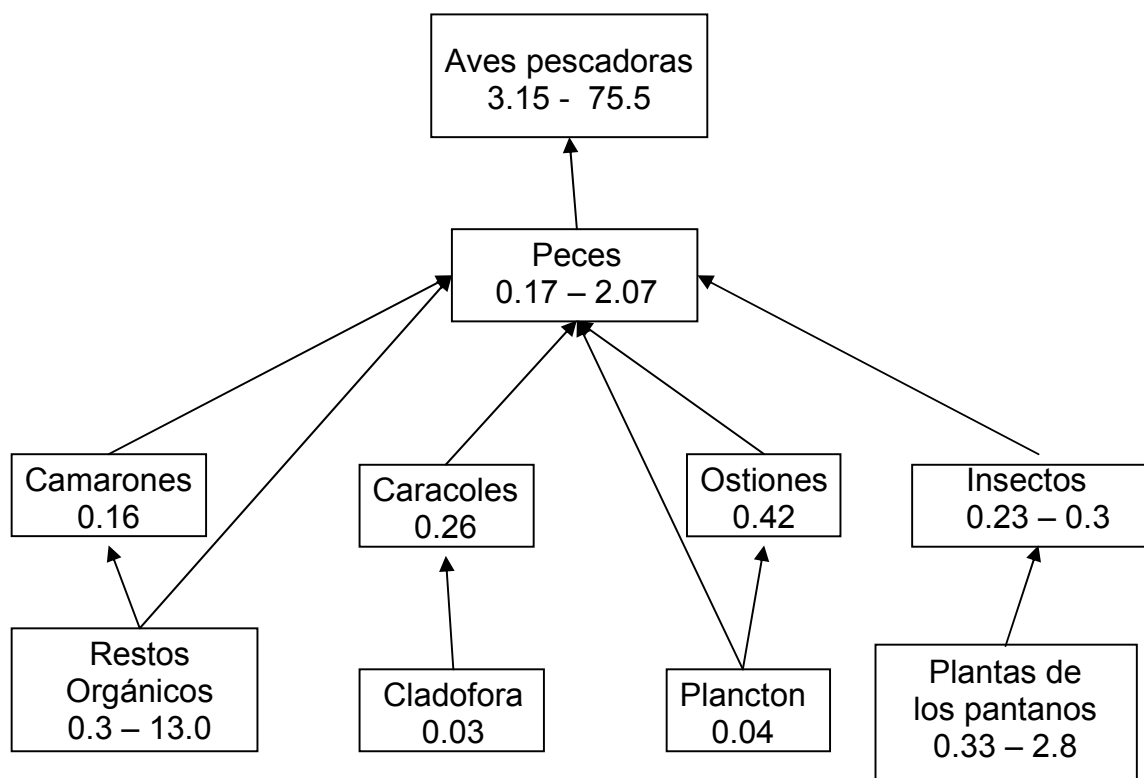


Figura 4.4 ejemplo con cantidades en ppm's de DDT, del aumento de plaguicidas en los niveles de la cadena trófica.¹⁵

Estas fueron indicaciones de que los plaguicidas organoclorados no sólo, atacaban a los invertebrados, sino que se alojaban en los tejidos de los vertebrados y se concentraban más en los niveles altos de las cadenas alimenticias.

Estos descubrimientos comenzaron a preocupar a los científicos y autoridades, sobre los posibles efectos a largo plazo de estos compuestos por el uso de cantidades indiscriminadas de estos.

El caso llegó al clímax cuando Carson, en 1962 publica el libro "*Silent Spring*" en el cual de una forma exagerada, habla sobre el peligro potencial de los pesticidas persistentes, esto captó la atención hacia el problema, logro que se monitoreara el uso imprudente y se estudiara el status presente de los residuos en varias secciones del ambiente.

Sin embargo, varios años después, es cuando se toman ya medidas a nivel mundial. Varios países se han propuesto reducir su uso y producción, pero se necesita un esfuerzo combinado entre todos, (países, entidades, empresas, etc.) por lo cual se llevo a cabo una reunión en Estocolmo y se llegó a un convenio entre los participantes.

4.7 Convenio de Estocolmo.¹⁸

El Convenio de Estocolmo, trata sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs), firmado por 151 países en mayo de 2001, ha sido ratificado ya por 50 naciones y entró en vigor en mayo del 2004. México depositó la ratificación de este Convenio en febrero de 2003. El Convenio de Estocolmo es un tratado jurídicamente obligatorio que exige la completa eliminación en el mundo de una lista inicial de 12 COPs, además de establecer criterios específicos y directrices para la inclusión de nuevas sustancias COPs (Anexo A).

El siguiente paso para la inclusión de un producto químico será que el Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes decida si se han cumplido los criterios de selección y remitirá la propuesta a todas las Partes para que éstas presenten la información sobre el Perfil de Riesgos especificada en el Anexo E del Convenio.¹⁹

Para lograr sus objetivos, el Convenio establece varias medidas para disminuir la presencia de estos compuestos en el ambiente mediante acciones de restricción y prohibición en su producción y uso, así como también en la disminución de su generación por fuentes no intencionales.

Estos doce compuestos químicos incluyen ocho plaguicidas, dos compuestos químicos industriales y dos subproductos de producción no intencionada como se muestra a continuación:

Tabla 4.2 Doce compuestos principales a eliminar, según el Convenio de Estocolmo.

Plaguicidas	Productos industriales	Productos de generación no intencional
Aldrin ^a	Bifenilos policlorados (PCB) ^{a,c}	Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) ^c
Clordano ^a		
DDT ^b		
Dieldrin ^a	Hexaclorobenceno (HCB) ^{a,c}	Dibenzo-p-furanos policlorados (PCDF) ^c
Endrin ^a		
Heptacloro ^a		
Mirex ^a		
Toxafeno ^a		

^a Listado en el Anexo A del Convenio (para su eliminación).

^b Listado en el Anexo B del Convenio (para restricción en su uso).

^c Listado en el Anexo C del Convenio (para reducción de sus emisiones utilizando la mejor tecnología disponible).

La primera reunión de la Conferencia de las Partes del Convenio de Estocolmo tuvo lugar del 2 al 6 de mayo de 2005, en Punta del Este, Uruguay.

4.7.1 Las sustancias propuestas como contaminantes persistentes.

Al tiempo que la Convención de Estocolmo ratificaba el acuerdo internacional sobre el control de doce compuestos COPs prioritarios, nuevos estudios han señalado la importancia de otras sustancias o grupos de sustancias. A este respecto, el propio Convenio de Estocolmo ha previsto procedimientos para considerar regularmente la inclusión de nuevas sustancias en el listado del Convenio. De acuerdo a lo anterior, cualquier gobierno puede, mediante una argumentación adecuada, proponer la adición de uno o más contaminantes.

En este sentido, existe evidencia creciente del impacto potencial de algunos compuestos plastificantes, varios tipos de retardantes de flama, ciertos limpiadores y surfactantes, como los alquifenol-etoxilatos, y varios grupos de compuestos organometálicos, entre otros, los cuales se indican a continuación:

Tabla 4.3 Sustancias propuestas como contaminantes persistentes para incluirse en el Convenio de Estocolmo.

Atrazina	Éteres bifenílicos policromados	Hexaclorociclohexanos (HCH) incluyendo al Lindano (γ -BHC)
Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPAs).	Ftalatos	Clordecona
Perfluoro-octan-sulfonato (PFOS)	Hexabromobifenilo (HBB)	Endosulfán
Parafinas olicloradas (PPCs)	Nonil y octil-fenoles	Pentaclorofenol (PCF)
Compuestos órgano-estánnicos	Plomo y compuestos órgano-plúmbicos	Compuestos órgano-mercúricos

Estos compuestos pueden considerarse de importancia ambiental prioritaria, y si bien a la fecha se carece de una evaluación adecuada y completa para todos ellos, los datos disponibles sugieren fuertemente la necesidad de realizar estudios más detallados sobre su impacto ambiental y efectos toxicológicos.

4.8 Fuentes de emisión y generación.

Aunque existen algunas fuentes naturales de COPs, la mayor parte de estas sustancias deben su origen a fuentes antropogénicas asociadas con la fabricación, uso y eliminación de determinados productos químicos orgánicos. Algunos de estos compuestos son conocidos plaguicidas y se han utilizado extensivamente durante largo tiempo, aunque es escasa la información existente sobre las cantidades liberadas al ambiente.

Algunos otros se emplean como aditivos o auxiliares en una variedad de aplicaciones industriales (bifenilos policlorados, hexaclorobenceno, etc.). En relación a estas sustancias, a pesar de conocerse la cantidad producida y utilizada en los diferentes giros industriales (por ejemplo se estima que entre 1920, año en que fue sintetizado, y 1989 se produjeron un millón de toneladas de bifenilos policlorados en todo el mundo), es escasa la información sobre las cantidades liberadas al ambiente.

Otros COPs, como las dioxinas y los furanos, se generan como subproductos no intencionales en todo tipo de procesos de combustión entre los que se encuentran la quema de basura, incineración no controlada de residuos sólidos y peligrosos, en incendios forestales, etc. Esto hace que sea extremadamente difícil evaluar los niveles liberados al ambiente. Por otro lado, la medición de este tipo de sustancias en diversos compartimentos ambientales es extremadamente complicada y costosa, por lo que el uso de factores de emisión por tipo de fuente resulta de gran utilidad para contar con aproximaciones de los niveles presentes en el medio ambiente.

4.9. Persistencia en el ambiente de plaguicidas organoclorados.

Se ha confirmado que el DDT y el Dieldrin persisten principalmente en suelos, seguidos por el Endrin, Lindano, Clordano, Heptaclo y Aldrin.²⁰

Los factores que afectan la persistencia de insecticidas organoclorados, en suelos incluyen la estabilidad química, depende altamente de su volatilidad, solubilidad concentración, formulación, tipo de suelo y se retienen por la materia orgánica presente, la materia coloidal atrapa a los pesticidas. Se mantienen en arcillas que tienen una gran superficie interna, y en suelos arenosos por gran área de superficie de absorción. Se sugiere que se pierden en la atmósfera por coevaporación con el vapor que se escapa del suelo.

Cuando los plaguicidas llegan al agua, son rápidamente absorbidos por el sedimento, plancton, algas, invertebrados acuáticos, vegetación y peces.

4.10 Daños en organismos causados por plaguicidas organoclorados¹⁵.

La cantidad de residuos de plaguicidas en seres acuáticos, se correlaciona con su actividad metabólica. Peso corporal, área de superficie de contacto o por el nivel en la cadena alimenticia.

El proceso de respiración también causa un aumento en la cantidad de compuestos organoclorados en los invertebrados marinos, al pasar el agua por órganos en el sistema respiratorio, como las agallas.

El efecto de los insecticidas en las poblaciones acuáticas, constituye riesgos directos e indirectos a otros animales, peces u organismos que se alimentan de peces. Los organismos más susceptibles son los pequeños crustáceos, mueren en cantidades del orden de 10 ppm. Los crustáceos grandes y los insectos son más resistentes, pero también mueren lentamente. Otros grupos de invertebrados son resistentes, sin embargo los organismos jóvenes y pequeños son más susceptibles, que los grandes y viejos.

El plancton absorbe cantidades mayores de estos químicos, esto envenena a los peces que se alimentan de ellos. Se monitorea por sus efectos: fallas reproductivas, adelgazamiento de las membranas en agallas, bajo contenido de sangre, daños en el cerebro y reducción en el peso corporal. Se puede agregar pérdida de movilidad, crecimiento lento, pérdida de aclimatación, aumento en la respiración, y cascarones frágiles, en los animales ovíparos.

El DDT en los humanos no tiene efectos significativos, debajo de 10 mg/kg en el consumo por día. En los estudios las dosis de 750 a 1000 mg han producido varios síntomas clínicos, incluyendo pérdida del equilibrio, vértigo, temblores corporales, seguidos malestares generales y vómito después de 10 horas, sin que 24 horas seguidas se recupere.

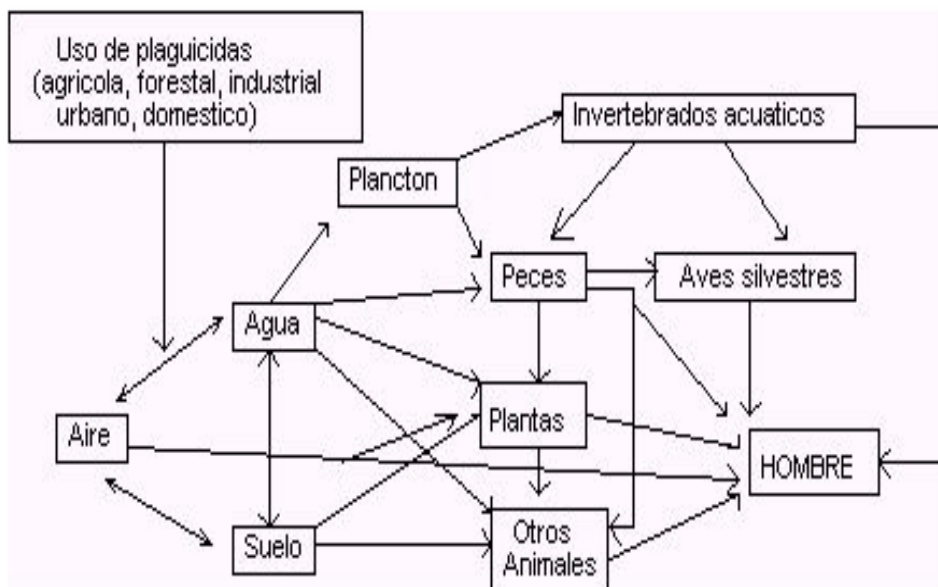


Figura 4.5. Distribución de los plaguicidas en la cadena alimenticia. ²¹

4.11. Situación de los Plaguicidas en México²¹.

En México se usa el 60% de los 22 plaguicidas como perjudiciales para la salud y el medio ambiente. De ellos el 42% se fabrican en el país. De 90 plaguicidas que han sido cancelados o restringido en los Estados Unidos, 30 se usan en México (INEGI, 1992).

El Catálogo Oficial de Plaguicidas publicado por la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST), contiene la lista y las especificaciones de uso de los plaguicidas autorizados y su categoría toxicológica (SEMARNAP, 1999).

Tabla 4.4. Plaguicidas prohibidos en México, desde 3 de Enero 1991.

Triamifos	Erbon	
Mercurio	Formotion	DBCP
Acido 2,4,5-T	Scradan	Dialiafor
Aldrin	Fumisel	Dieldrin
Cianofos	Kepone/Clordecone	Dinoseb
Cloranil	Mirex	Endrin
Nitrofen	HCH	Monuron
Paration etílico	Toxafeno	EPN
Fluoroacetato de sodio (1080)	Acetato o propionato de fenil	Sulfato de talio

Los siguientes plaguicidas sólo podrán ser adquiridos en las comercializadoras mediante la presentación de una recomendación escrita de un técnico oficial o privado que haya sido autorizado por el Gobierno Federal. Su manejo y aplicación se efectuarán bajo la responsabilidad y supervisión del técnico autorizado que los haya recomendado.

Tabla 4.5. Plaguicidas restringidos en México.

1,3 Dicloropropeno	Fosfuro de aluminio	Alaclor
Aldicarb	Isotiocianato de metilo	Aldicarb
Lindano	Bromuro de metilo	Metam sodio
Clordano	Metoxicloro	Paraquat
Cloropicrina	Mevinfos	Dicofol
Forato	Pentaclorofenol	Clorotalonil
Pentaclorofenol	Clorotalonil	Quintozeno
Metamidofos		

Tabla 4.6. Plaguicidas prohibidos en otros países y autorizados en México.

Alaclor	Metidación	Aldicarb
Metamidofos	Metoxicloro	Captafol
Azinfos Metílico	Mevinfos	Carbarilo
Monocrotofos	Ometoato	Clordano
Captan	DDT	Dicofol
Oxyfluorfen	Paraquat	Endosulfán
Paratión Metílico	Diurón	Pentaclorofenol
Quintoceno	Forato	Sulprofos
Fosfamidón	Triazofos	Kadetrina
Tridemorf	Linuron	Vamidothion
Maneb		

4.11.1 Datos de producción industrial de los plaguicidas.

La estructura para la producción de agroquímicos en México, está conformada por empresas que efectúan dos procesos de producción:

- Las que fabrican ingredientes activos (grado técnico)
- Las formuladoras que mezclan los ingredientes activos con otros materiales (inertes, disolventes, emulsificantes, etc.).

Encontrándose las plantas industriales en los estados de Coahuila, Chihuahua, Guanajuato, México, Querétaro, Tlaxcala y Veracruz.

Las importaciones de plaguicidas (1995):

- 50 millones de kilos de plaguicidas agrícolas-
- 5 millones de kilos de plaguicidas urbanos-
- 0.5 millones de kilos de plaguicidas de uso pecuario.

Los productos en el mercado se clasifican de acuerdo a su toxicidad en:

- 57 % Ligeramente tóxicos
- 25 % Moderadamente tóxicos
- 9 % Altamente tóxicos
- 9 % Extremadamente tóxicos

Según la Asociación Mexicana de la Industria de los Plaguicidas y Fertilizantes (AMIPFAC), señalan que en 1995 el volumen de plaguicidas utilizados ascendió a 54,678.96 Toneladas de las cuales: 25,516.71 ton (47 %) de Insecticidas, 15,719.13 ton (29 %) de Herbicidas, 9,124.48 ton (17 %) de Fungicidas, 4,318.65 (7 %) Otros.

Los cultivos que mayor volumen usan de estos productos son: el maíz, hortalizas, caña de azúcar y algodón.

Tabla 4.7 Demanda de Plaguicidas en los Principales Cultivos (Toneladas) en México.

Cultivo	Insecticidas	Herbicidas	Fungicidas	Otros	Total
Maíz	7,831.7	5,209.7	32.7	88.9	13,163.1
Algodón	2,370	473.2	313.6	264.4	3,422.9
Papa	1,529.1	137.2	1,456.9	175.8	3,298.9
Chile	1,708.5	143.9	601.5	242.4	2,696.3
Tomate	1,298.9	183.1	1,277.1	300.8	3,059.9
Frijol	1,825.2	70.8	179.3	22.2	2,097.5

Tabla 4.7 Continuación

Cítricos	329.1	604.0	540.1	146.5	1,619.7
Sorgo	578.2	1,022.9	0.9	1.9	1,603.9
Plátano	338.7	460.5	560.4	114.7	1,474.2
Potreros	40.3	848.2	0.0	2.0	890.5
Trigo	233.6	417.9	147.4	6.6	805.5
Aguacate	76.3	133.0	303.6	57.4	570.3
Café	129.2	291.2	111.0	26.9	559.0
Soya	420.8	23.6	69.6	8.5	522.5
Arroz	51.7	362.6	4.0	5.6	423.9
Piña	190.0	171.9	9.7	31.1	402.7
Tabaco	281.2	0.0	63.4	50.4	394.9
Control industrial	4.2	339.5	0.0	22.7	366.3
Cebada	119.2	178.5	15.2	6.6	319.5

Fuente: Asociación Mexicana de la Industria de Plaguicidas y Fertilizantes, 1995 (AMIPFAC).

En México, el antecedente documentado de recolección, tratamiento y disposición final de más de 12 mil envases vacíos de plaguicidas, a través del Programa de "Campo Limpio". En el Estado de México, se busca concientizar a los productores sobre el manejo seguro y disposición adecuada de los residuos generados (Comunicado 02, Gob. Del Estado de México, 2001). Programas similares se aplican en los estados de Sonora, Sinaloa, Querétaro, Nayarit y Guanajuato.

Según la Secretaría de Salud, el 80 % de los 300 mil casos de intoxicación por plaguicidas registrados cada año en el mundo ocurren en países en vías de desarrollo. En México se emplean 260 marcas de las cuales, 24 están prohibidas y 13 restringidas, siendo las principales causas de intoxicación las deficientes medidas de control y previsión.

Tabla 4.8 Sistema de Vigilancia Epidemiológica.

Entidad	Personas Intoxicadas		
	1996	2000	2001
Baja California Norte	1	4	15
Campeche	-	5	4
Chiapas	-	23	44
Distrito Federal	3	1	10
Guanajuato	-	4	7
Jalisco	1	10	43
México	5	4	2
Nayarit	52	57	45
Oaxaca	3	2	5
Puebla	1	12	6
Sinaloa	-	18	18
Tabasco	7	-	2
Veracruz	8	10	11
Zacatecas	-	1	-

4.12. Comercio de Plaguicidas en México

En México no se sintetizan ingredientes activos nuevos; la mayor parte de los ingredientes activos para la formulación de productos se importan de otros países, sin embargo la cantidad de plaguicidas formulados en México es mínima, ya que estos, al igual que los ingredientes activos, son importados. Por lo anterior, la evaluación de la peligrosidad de dichos plaguicidas ha sido realizada en el país de origen. Solo los estudios de eficacia se efectúan en México en las condiciones previstas para su uso.

Tabla 4.9 Países exportadores de plaguicidas y plaguicidas importados en México en 1995 (Sagar, 1996).

País exportador	Porcentaje (%)	Producto importado	Porcentaje (%)
Estados Unidos	43.70	Insecticidas	43.00
Alemania	11.50	Herbicidas	28.60
Inglaterra	9.20	Fungicidas	25.40
Suiza	8.40	Otros	3.00
Israel	6.30		
Francia	5.20		
Otros	15.70		

4.13. Marco Jurídico.³⁴

Los plaguicidas se encuentran regulados por reglamentos ambientales, sanitarias, fito y zoonitarias, laborales y de transporte. Asimismo, de manera indirecta diversas leyes aduanales y de comercio exterior establecen disposiciones que deben ser observadas en el manejo de plaguicidas.

Tabla 4.10. Marco Institucional para el control de plaguicidas.

Fase del Ciclo de Vida	Legislación Mexicana
Importación y Exportación	LCE/ LA/ LGS/ LFSV/ LGEEPA
Registro	LGS/ LFSV
Proceso y Uso	LGS/ LFT/ LFSV/ LGEEPA
Almacenamiento	LGS/ LFT/ RTTMRP
Transporte	LGS/LFT/ RTTMRP
Comercialización	LGS/ LFSV
Emisiones al aire	LGEEPA
Descargas al Agua	LGEEPA/ LGS

Tabla 4.10 Continuación

Residuos Peligrosos	LGEEPA/ LGS/ RTTMRP
Ambiente Laboral	LFT/ LGS
Saneamiento e Impacto	LGEEPA
Salud Ocupacional	LGS/ LFT
Salud Ambiental	LGS

Nomenclatura:

LCE	(Ley de Comercio Exterior).
LA	(Ley de Aduanas).
LGEEPA	(Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente).
LGS	(Ley General de Salud).
LFSV	(Ley Federal de Sanidad Vegetal).
LFT	(Ley Federal de Trabajo).
RTTMRP	(Reglamento para el Transporte Terrestre de Materiales y Residuos Peligrosos).

Tabla 4.11 Marco de Competencias de las diferentes dependencias del Gobierno en la gestión de los plaguicidas.

Ciclo de Vida	Dependencia Institucional de Registro y Control
Importación y Exportación	SAGARPA, SSA, SEMARNAT, SE, SHCP
Registro	SSA (en coordinación con CICOPLAFEST)
Proceso y Uso	SEMARNAT, SSA, SAGARPA, STPS
Almacenamiento	SSA, SCT, STPS
Transporte	SSA, SCT, STPS
Comercialización	SAGARPA, SE, SSA
Descargas al Agua	SEMARNAT, SSA, SEDEMAR
Residuos Peligrosos	SEMARNAT, SSA, SCT

Ambiente Laboral	STPS, SSA
Salud Ocupacional	SSA, STPS
Salud Ambiental	SSA

Nomenclatura:

SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales).

SSA (Secretaría de Salud).

SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación).

SE (Secretaría de Economía).

SCT (Secretaría de Comunicaciones y Transportes).

STPS (Secretaría de Trabajo y Previsión Social).

SEDEMAR (Secretaría de Marina).

SHCP (Secretaría de Hacienda y Crédito Público).

Tabla 4.12. Normas Oficiales Mexicanas referentes a los Plaguicidas.

Tipo de Norma	Norma Oficial Mexicana
Toma de muestra	NOM-AA-105-1988. Plaguicida determinación de residuos en suelo- Método de toma de muestras.
Ecológicas	NOM-090-SEMARNAT-1994, que establece los requisitos para el diseño y construcción de los receptores de agroquímicos.
	NOM-052-SEMARNAT-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
Sanitarias	NOM-044-SSA1-1993, que establece los requisitos para contener plaguicidas. Envase y embalaje.
	NOM-045-SSA1-1993, que establece el etiquetado de plaguicidas. Productos para uso agrícola, forestal, pecuario, de jardinería, urbano e industrial.
	NOM-046-SSA1-1993, que establece el etiquetado de plaguicidas. Productos para uso doméstico.
	Proyecto de NOM-058-SSA1-1993, por la que establecen los requisitos sanitarios para los establecimientos que fabrican y formulan plaguicidas y fertilizantes y que procesan sustancias tóxicas o peligrosas.

Tabla 4.2 Continuación

	Proyecto de NOM-043-SSA1-1993, relativa al almacenamiento de plaguicidas.
Zoosanitarias	NOM-023-ZOO-1994, que establece el análisis de residuos de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados en grasa de bovinos, equinos, porcinos, ovinos y aves por cromatografía de gases.
Fitosanitarias	NOM-032-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico.
	NOM-033-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deberán cumplir las personas físicas y morales interesadas en comercializar plaguicidas agrícolas.
	NOM-034-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deberán cumplir las personas físicas y morales interesadas en la fabricación, formulación por maquila, formulación y/o maquila e importación de plaguicidas agrícolas.
	NOM-050-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para efectuar ensayos en campo para el establecimiento de límites máximos de residuos de plaguicidas en productos agrícolas.
	Proyecto de NOM-051-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el manejo de plaguicidas agrícolas cuya adquisición y aplicación está sujeta a la recomendación escrita de un profesional fitosanitario.
	NOM-053-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para realizar la difusión de la publicidad de insumos fitosanitarios.
	NOM-057-FITO-1995, que establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para emitir el dictamen de análisis de residuos de plaguicidas.

Tabla 4.2 Continuación

Higiene y Seguridad Industrial	NOM-005-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo para el almacenamiento, transporte y manejo de sustancias inflamables y combustibles.
	NOM-006-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene para la estiba y desestiba de los materiales en los centros de trabajo.
	NOM-009-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene para el almacenamiento, transporte y manejo de sustancias corrosivas, irritantes y tóxicas en los centros de trabajo.
	NOM-010-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral.
Transporte	NOM-002-SCT2-1994. Listado de las sustancias y materiales peligrosos más usualmente transportados.
	NOM-003-SCT2-1994. Características de las etiquetas de envases y embalajes destinadas al transporte de materiales y residuos peligrosos.
	NOM-004-SCT2-1994. Sistema de identificación de unidades destinadas al transporte terrestre de materiales y residuos peligrosos.
	NOM-005-SCT2-1994. Información de emergencia para el transporte terrestre de sustancias, materiales y residuos peligrosos.
	NOM-006-SCT2-1994. Aspectos básicos para la revisión ocular diaria de la unidad destinada al autotransporte de materiales y residuos peligrosos.
	NOM-007-SCT2-1994. Marcado de envases y embalajes destinados al transporte de sustancias y residuos peligrosos.
	NOM-010-SCT2-1994. Disposiciones de compatibilidad y segregación para el almacenamiento y transporte de sustancias, materiales y residuos peligrosos.

Tabla 4.2 Continuación

	NOM-011-SCT2-1994. Condiciones para el transporte de las sustancias, materiales y residuos peligrosos en cantidades limitadas.
	NOM-019-SCT2-1994. Disposiciones generales para la limpieza y control de remanentes de sustancias y residuos peligrosos en las unidades que transportan materiales y residuos peligrosos.
	NOM-028-SCT2-1994. Disposiciones especiales para los materiales y residuos peligrosos de la clase 3 líquidos inflamables transportados.
	NOM-043-SCT2-1995. Documento de embarque de sustancias, materiales y residuos peligrosos.

4.14. Estudios de investigación realizados en México.

Aun cuando los plaguicidas han sido desarrollados para producir efectos tóxicos en las plagas a las que combaten y a pesar de que esos efectos pueden también llegar a producirse en organismos vivos "no blanco" de su acción, esta última posibilidad sólo tendrá lugar si la exposición de dichos organismos alcanza los niveles suficientes para que se produzca el efecto tóxico. La exposición de los plaguicidas en el ambiente y al hombre ha creado serios problemas, dado la importancia de tal situación se han realizado algunos o muy contados estudios de investigación en el problema de la contaminación, destacando los siguientes:

Tabla 4.13 Algunos estudios de contaminación realizados en México.

Lugar	Año	Estudios Realizados
Sinaloa	1988	Determinación de residuos de plaguicidas piretroides en el cultivo de tomate.
Campeche	1990	Niveles de plaguicidas organoclorados en sedimentos recientes en la Laguna de Términos.
Valle de Mexicali	1992	Cultivo de algodón, únicamente relación de aplicación de organofosforados al cultivo
Sureste de México	1993	Análisis de plaguicidas organoclorados en sedimentos y organismos de las lagunas costeras.
Colima	1995	Evaluación de impacto producido por residuos de plaguicidas organofosforados en el estero Las Garzas

Tabla 4.13 Continuación

Córdoba, Veracruz	1995	Estudios en la población afectada después del accidente, asociando malformaciones congénitas y alteraciones en el aparato reproductor
Costa de Nayarit	1996	Muestras de sangre en jornaleros de tabaco encontrando organoclorados
Valle del Yaqui	1996	Muestras de sangre en niños encontrando concentraciones altas de DDT
Valle del Mayo	1997	Aguas costeras y residuales encontrando concentraciones bajas de Organofosforados
México	1997	Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en leche pasteurizada de vaca de diversas zonas de la república.
Chiapas	1997	Evaluación de plaguicidas organoclorados en sedimento y organismos de los sistemas lagunares Chantuto-Panzacola y Carretas-Pereyra.
Chiapas	1998	Huertos frutales encontrando organofosforados de alta peligrosidad.
Yucatán	1998	En huertos de hortalizas y aguas subterráneas, encontrando organofosforados en altas concentraciones en temporada de lluvias.
México	2000	Determinación de plaguicidas carbamatos en muestras de acuíferos provenientes de una zona agrícola.
Oaxaca	2000	Estudios de intoxicación en niños jornaleros en la aplicación de organoclorados.

Las ONG's en México han reportado situaciones de intoxicaciones en el uso de los plaguicidas principalmente en zonas de campos agroindustriales donde existen trabajadores indígenas, como es el caso de los Mixtecos, Triquis y Zapotecos de Oaxaca; Nahuas, Mixtecos y Tlapanecos de Guerrero; Purépechas de Michoacán y Huicholes de Jalisco, Nayarit, Durango y Zacatecas. Se han acumulado reportes de casos de personas enfermas, sobre todo niños y mujeres debido a una intoxicación residual a largo plazo.

4.15. Sumario del capítulo

El mayor consumo de plaguicidas se da en aquellas zonas cuya producción se destina al mercado nacional e internacional de cultivos que tienen una alta rentabilidad (hortalizas) y por ende que sean los suelos dedicados a estos cultivos los que estén contaminados o hayan servido para alterar los demás elementos del ecosistema.

En la producción agrícola se imponen las políticas de mercado sobre las políticas del desarrollo sostenido y sustentable de los recursos naturales. La falta de orientación de la política pública a corto y mediano plazo en lineamientos y estrategias con un claro sentido de preservación y conservación del medio ambiente. Existen limitados recursos económicos y humanos con el gobierno para atender, corregir y prevenir el problema de la contaminación de suelos por plaguicidas.

Hay una limitada capacitación y divulgación hacia los campesinos de las especificaciones técnicas de los productos con especiales énfasis en el manejo, almacenamiento y aplicación adecuados de los productos.

La falta de investigación para el desarrollo de plaguicidas con alta capacidad biocida y bajas persistencias preferentemente biodegradables, situación íntimamente relacionada con una industria nacional productora de plaguicidas poco competitiva.

La inadecuada legislación y normatividad que predisponen o inducen a los campesinos a abusar de los plaguicidas pues la que se encuentra en vigor contempla aspectos muy generales y se enfoca más a normar el registro y comercialización que los efectos secundarios no deseados.²³

La inexistencia de programas gubernamentales permanentes de verificación de los niveles de residuos de plaguicidas en el suelo, agua y alimentos. Solo ocurre cuando se presentan brotes por intoxicación directa o alimentaria, sin que se reporte la contaminación de suelos.

Desconocimiento de los volúmenes actuales, y la dificultad para deshacerse de los desechos de plaguicidas y sus envases, plaguicidas prohibidos o en mal estado.

Impulsar un enfoque preventivo donde se favorezcan los métodos de control con menor riesgo bajo un diseño de sistemas agroecológicos acordes con un desarrollo sostenido y sustentable de los recursos naturales donde la conservación de éstos y la salud humana estén íntimamente asociados con la producción y rentabilidad.

Y la clara actuación de las entidades gubernamentales a fin de cumplir cabalmente con sus objetivos pues resulta cuestionable que puedan ser juez y parte en las controversias que atienden.

CAPÍTULO 5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

5.1 Preparación de ferrato de potasio.

El experimento comienza desde la preparación del ferrato de potasio, puesto que no se vende comercialmente o es muy difícil de conseguir.

La metodología es una modificación hecha por C.li, X.Z.Li y N. Graham (2005)⁵ al método hecho por G. W Thompson, L. T Ockerman, y J. M. Schreyer (1951)⁶. Se uso la mitad de las cantidades expresadas, puesto que al filtrar el volumen descrito en los artículos, es muy difícil de obtener por la rápida oxidación. Se reportan rendimientos del 40% al 70%, en el laboratorio logramos rendimientos hasta del 60%.

83 mililitros de ácido clorhídrico concentrado, se hace reaccionar agregándole lentamente Permanganato de potasio (KMnO_4) para producir gas cloro. El cloro es agregado a una solución preenfriada de KOH, esta solución es hecha con 30 gramos de KOH y 50 mililitros de agua. Se hace burbujear el cloro con agitación de la solución por 2 horas. Después del tiempo de burbujeo del gas, una cantidad de 45 gramos de KOH se agrega poco a poco a la solución, formándose una suspensión, que es enfriada, hasta ver un precipitado.

El precipitado de KCl es removido de la suspensión por filtración, usando papel filtro tipo GF/C, lixiviando una solución altamente alcalina y concentrada de hipoclorito de potasio.

Esta solución amarilla de hipoclorito de potasio se agita rápidamente mientras se agregan 18.75 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato férrico nona-hidratado) pulverizado, es agregado lentamente por casi 1 hora bajo condiciones frías ($<5^\circ\text{C}$). En estas condiciones el Hierro (III) comienza a oxidarse a Hierro (VI), y la solución se torna en un color púrpura oscuro. Una cantidad de 15 gramos de hidróxido de potasio se agrega en pequeñas porciones a la solución de Hierro(VI) y la mezcla se agita durante 20 minutos. La solución resultante se mantiene en reposo por cuarenta minutos.



Figura 5.1 pulverización de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para agregar al KClO



Figura 5.2 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ agitándose en el KClO filtrado.

La mezcla púrpura oscura se filtra con un filtro de vidrio (P-0), después el filtrado es descartado, y el precipitado es lavado seis veces con 10 mililitros de una solución de hidróxido de potasio 1 M previamente enfriada. El filtrado de los lavados se colecta y se adiciona a un matraz que contenga 150 mililitros de una solución saturada fría de hidróxido de potasio. La solución se deja reposar por diez minutos, y se filtra inicialmente con un filtro de vidrio seguida por un doble filtrado con papel filtro Whatman GF/C (45 μ m). El precipitado se lava con n-hexano, cuatro veces con 10 mililitros, con n-pentano cuatro veces con 10 mililitros, con metanol cuatro veces con 10 mililitros, (es importante secar el ferrato, puesto que reacciona muy fácilmente con los alcoholes si se encuentra en fase acuosa o si está húmedo) y éter etílico dos veces con 10 mililitros. El producto final Ferrato de potasio sólido (color negro), se colecta y se guarda en un desecador al vacío.



Figura 5.3 K_2FeO_4 filtrándose para eliminar el exceso de $KClO$.



Figura 5.4 K_2FeO_4 ya filtrado, lavado y secado.

Ya seco, se pone en un frasco ámbar y se guarda en desecador, puesto que toma humedad del aire y se reduce.



Figura 5.5 El K_2FeO_4 se tiene que almacenar en un frasco ámbar y ponerlo en un desecador.

5.2 Experimento para oxidación de plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados usados en el experimento, vienen de una mezcla de un estándar de 16 plaguicidas, los cuales son usados en el laboratorio, para el análisis de agua, organismos y sedimentos. La meta es oxidarlos en la matriz acuosa, por la alta solubilidad del ferrato de potasio.

El experimento se llevo a cabo de la siguiente forma:

-Se diluye un estándar de 16 plaguicidas organoclorados con una concentración de 2000 ppm, hasta 20 ppm.

-Se preparan tres litros un Buffer pH 9 con Borato de sodio, 3.8 g por cada litro de agua, en dicho Buffer es estable el ferrato.²⁴

-En seis vasos de precipitados de 1 L, se vierten 500 mL de dicho buffer. Se hace la prueba en un aparato de prueba de jarras, con paletas de vidrio, se ha visto que las paletas de Acero inoxidable las ataca el Ferrato, dejándolas manchadas y con un poco de óxido de hierro.

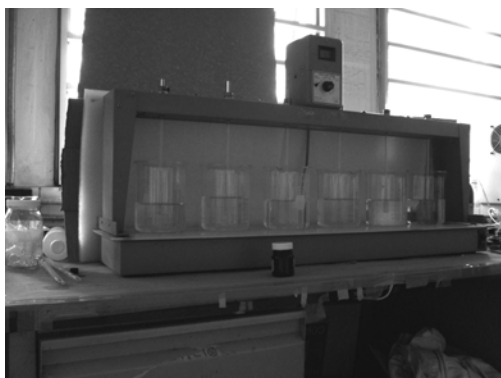


Figura 5.6 Aparato de prueba de jarras, en el cual se hizo el experimento, los vasos se muestran sin ferrato de potasio

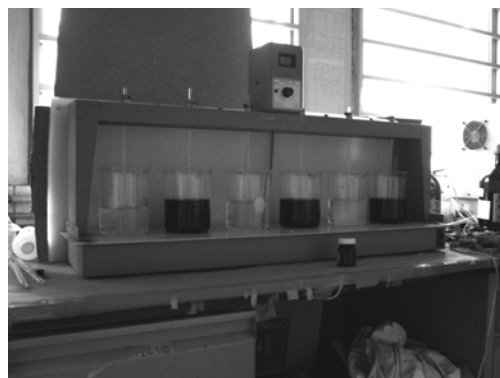


Figura 5.7 Aparato de prueba de jarras, añadiendo a tres vasos, el ferrato de potasio

-Ya con agitación, se agrega 1 mL de la solución de 20 ppm de la mezcla de los plaguicidas organoclorados, y se toman cinco minutos para tomar la primera muestra. Tomando esta muestra, se agregan 0.5 g de ferrato a tres de los vasos de precipitados.

-Cada media hora, se toman 30 mL de la muestra y se hacen tres extracciones de Diclorometano con 3 mL, 2 mL y 2 mL respectivamente, hasta las tres horas de agregar los plaguicidas.

En cada toma de muestra se lava el material, y se pasa acetona para eliminar los remanentes de los plaguicidas.

-En la extracción se toma la fase orgánica, se recolecta en matraces Erlenmeyer, y se le agrega una pequeña cantidad de sulfato de sodio, para que atrape el agua que pueda arrastrar el solvente, se agita cuidadosamente y se vierte en un tubo de ensaye de 25 mL con tapa de baquelita, lentamente para evitar que pasa el sulfato de sodio.

-En baño María (rotavapor), a 40°C, se evapora el exceso de disolvente, el restante se trasvasa a un frasco vial de 4 mL, y este se lleva a sequedad con arrastre de Nitrógeno.



Figura 5.8 Rotavapor para concentrar las muestras de la extracción liquido-líquido

-La muestra se reconstituye a 1mL, con mezcla de disolventes Hexano-Tolueno relación uno a uno 1:1, (una parte de Hexano por una parte de Tolueno).

-De esta muestra se toman 2 μ L (dos microlitos), y se inyectan en el Cromatógrafo de gases (modelo HP 5890 series II) para su lectura.

Los residuos de los experimentos, se etiquetan, y se guardan para su disposición a las autoridades convenientes que reciben residuos de laboratorios

5.3 Datos experimentales.

Los experimentos realizados nos arrojaron los datos expuestos a continuación. Al hacer la extracción de la muestra e inyectarla en el cromatógrafo de gases, nos da un cromatograma, el cual por el tiempo de retención y el tamaño del pico, nos dice que especie de plaguicida existe en esa representación gráfica.

Con una curva de calibración previamente hecha, podemos dar las concentraciones de los plaguicidas en $\mu\text{g/mL}$.

5.3.1 Valores de concentración de plaguicidas organoclorados en agua a pH 9.

Los valores de la concentración están referidos a un cierto tiempo, el cual se definió previamente para el monitoreo de la oxidación de los plaguicidas organoclorados tomando el intervalo de cada media hora. Los valores mostrados, son el promedio de tres muestras de plaguicidas.

Tiempo	α -BHC	β -BHC	γ -BHC (Lindano)	δ -BHC	Heptacloro
Horas	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$
0.0	0.473	0.743	0.544	0.827	0.115
0.5	0.338	0.562	0.425	0.774	0.096
1.0	0.264	0.284	0.225	0.321	0.040
1.5	0.344	0.493	0.349	0.533	0.050
2.0	0.214	0.406	0.289	0.475	0.037
2.5	0.194	0.132	0.229	0.320	0.000
3.0	0.191	0.196	0.226	0.336	0.008

Aldrin	Heptacloro epóxido	Endosulfan I	4,4 DDE	Dieldrin	Endrin
$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$
0.066	0.222	0.219	0.255	0.204	0.277
0.033	0.363	0.363	0.047	0.271	0.340
0.016	0.151	0.150	0.028	0.122	0.156
0.006	0.215	0.217	0.057	0.182	0.230
0.018	0.163	0.235	0.071	0.213	0.230
0.000	0.137	0.198	0.003	0.209	0.100
0.001	0.174	0.177	0.049	0.192	0.176

Datos de plaguicidas a pH 9 continuación

Endosulfan II	4,4 DDD	Endrin aldehído	Endosulfan sulfato	4,4 DDT
µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL
0.312	0.313	0.470	0.474	0.340
0.479	0.228	0.601	0.723	0.246
0.204	0.086	0.303	0.383	0.094
0.402	0.291	0.641	0.636	0.203
0.362	0.158	0.436	0.484	0.120
0.260	0.195	0.390	0.453	0.057
0.159	0.097	0.352	0.348	0.131

5.3.2 Valores de concentración plaguicidas organoclorados en agua a pH 9 con 0.5 g de Ferrato de potasio.

Los valores de la concentración están referidos a un cierto tiempo, el cual se definió previamente para el monitoreo de la oxidación de los plaguicidas organoclorados tomando el intervalo de cada media hora, y además se agregaron 0.5 g de ferrato de potasio. Los valores mostrados, son el promedio de tres muestras de plaguicidas.

Tiempo	α-BHC	β-BHC	γ-BHC (Lindano)	δ-BHC	Heptacloro
Horas	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL
0.0	0.473	0.743	0.544	0.827	0.115
0.5	0.470	0.679	0.554	0.763	0.038
1.0	0.132	0.469	0.201	0.522	0.014
1.5	0.170	0.428	0.270	0.486	0.021
2.0	0.584	0.840	0.733	0.996	0.008
2.5	0.081	0.389	0.104	0.420	0.016
3.0	0.119	0.243	0.164	0.269	0.000

Aldrin	Heptacloro epóxido	Endosulfan I	4,4 DDE	Dieldrin	Endrin
µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL
0.066	0.222	0.219	0.255	0.204	0.277
0.017	0.347	0.020	0.076	0.274	0.339
0.004	0.251	0.065	0.013	0.201	0.257
0.000	0.285	0.000	0.023	0.238	0.294
0.000	0.554	0.000	0.011	0.469	0.386
0.007	0.275	0.038	0.019	0.048	0.188
0.000	0.124	0.000	0.003	0.114	0.139

Datos de plaguicidas a pH 9 con 0.5 g de ferrato de potasio continuación

Endosulfan II	4,4 DDD	Endrin aldehído	Endosulfan sulfato	4,4 DDT
µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL
0.312	0.313	0.470	0.474	0.340
0.009	0.144	0.094	1.219	0.151
0.082	0.058	0.124	0.878	0.125
0.000	0.100	0.059	1.399	0.109
0.000	0.311	0.148	2.446	0.215
0.042	0.155	0.111	0.611	0.170
0.000	0.055	0.017	0.742	0.084

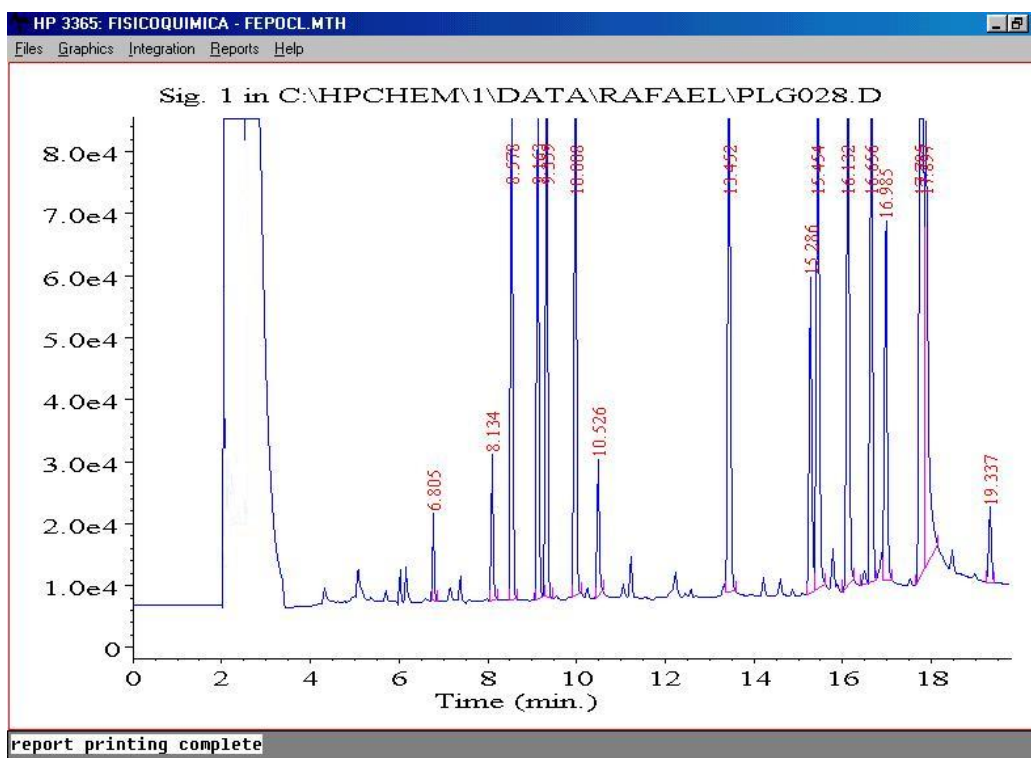
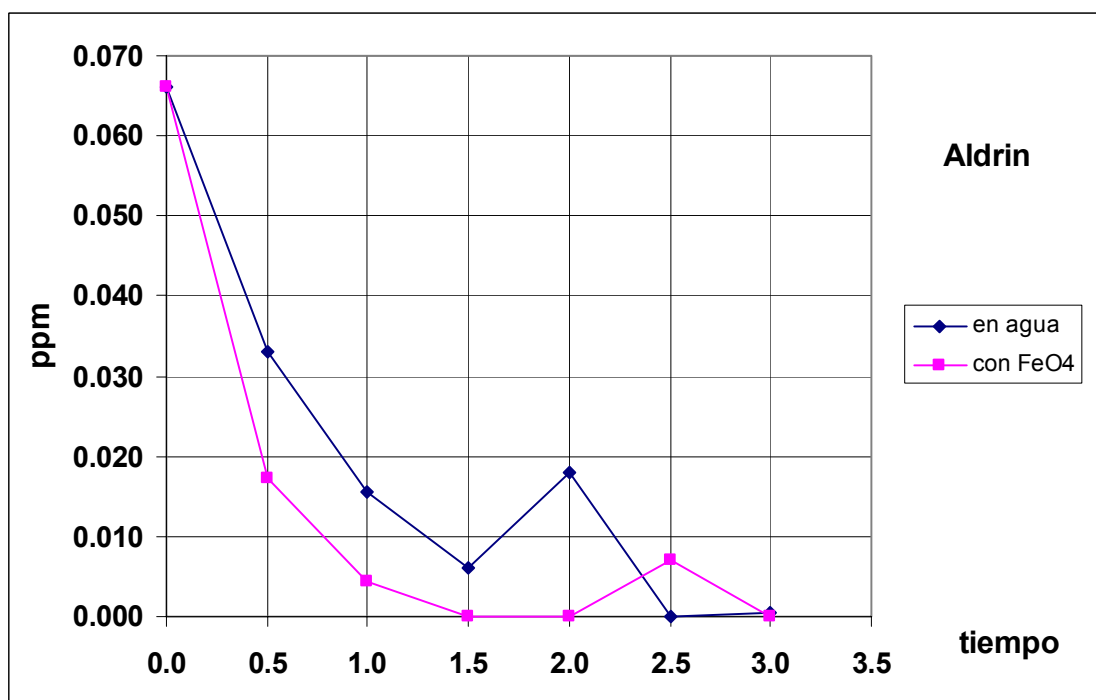
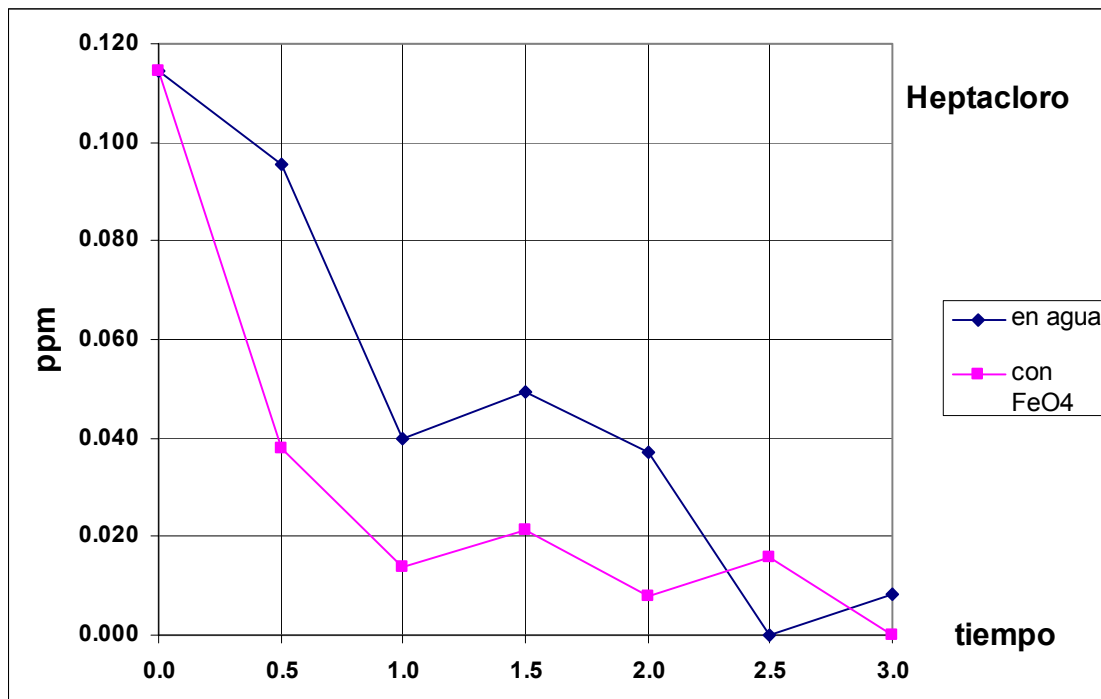
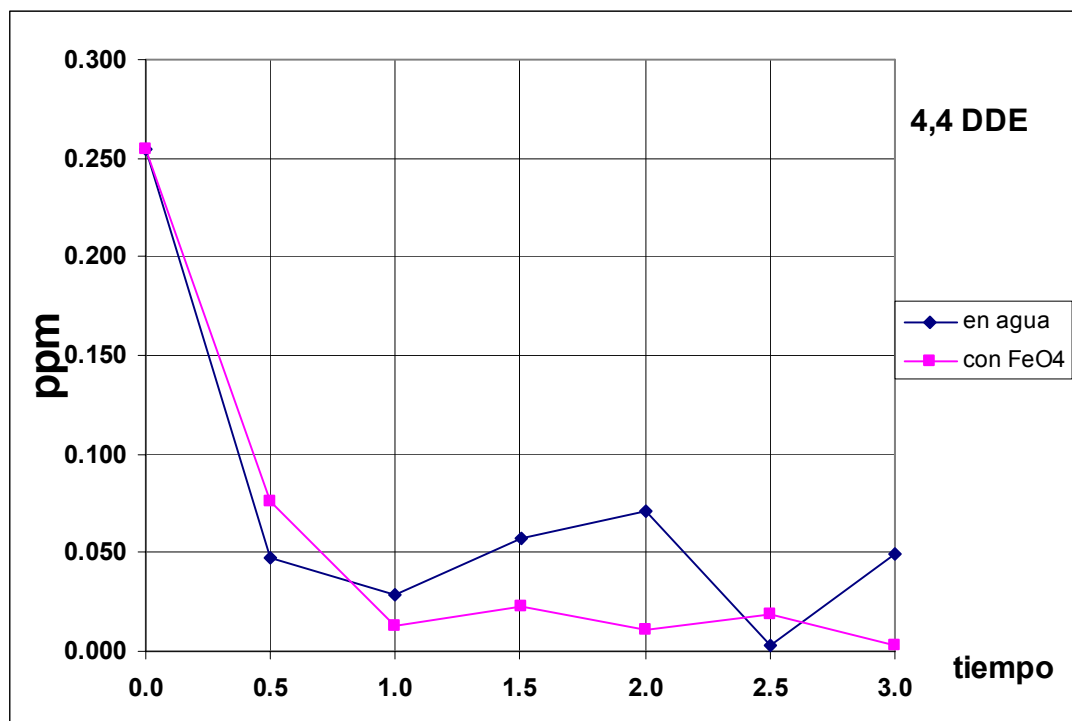


Figura 5.9 Espectro de plaguicidas en cromatógrafo de gases HP 5890 series II. En el se ve los picos de la señal del plaguicida, así como el tiempo de retención de cada uno de ellos.

5.4 Gráficas de plaguicidas organoclorados que presentaron degradación con el tiempo:

8





Las gráficas anteriormente trazadas, muestran la degradación de tres plaguicidas, el Heptacloro, el Aldrin y el 4,4 DDE. Los demás muestran una tendencia regular y no se graficaron por ello. Los plaguicidas de la familia del lindano, no muestran mucha degradación, a diferencia de los plaguicidas que tienen una estructura parecida al Aldrin. Sin embargo el endosulfan muestra otra tendencia, cuando baja la concentración del endosulfan I y II al agregar ferrato de potasio, el endosulfan sulfato tiende a incrementar su concentración. Este caso se mostrara más adelante.

CAPÍTULO 6 ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1 Disminución de la concentración con el tiempo.

Estos son los datos de los plaguicidas, los cuales mostraron una disminución con el tiempo, estos compuestos parecen tener una cinética de pseudo primer orden.

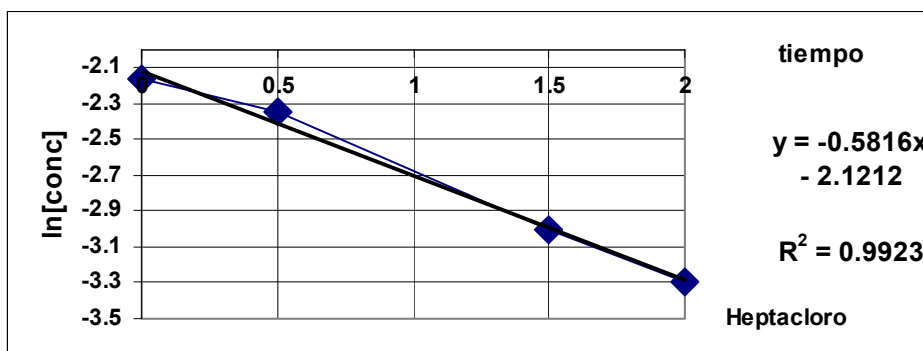
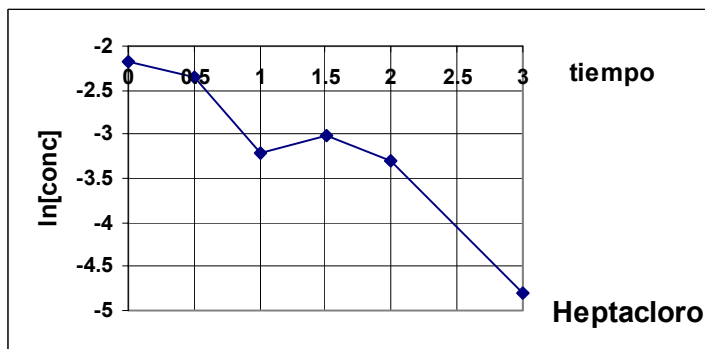
Tiempo	Heptacloro	In	Aldrin	In	4,4 DDE	In
0	0.115	-2.17	0.066	-2.72	0.255	-1.37
0.5	0.096	-2.35	0.033	-3.41	0.047	-3.06
1	0.040	-3.22	0.016	-4.16	0.028	-3.57
1.5	0.050	-3.01	0.006	-5.10	0.057	-2.86
2	0.037	-3.29	0.018	-4.02	0.071	-2.65
2.5	0.000	---	0.000	---	0.003	-5.82
3	0.008	-4.80	0.001	-7.57	0.049	-3.01
Datos de plaguicidas al aplicar 0.5g de ferrato de potasio						
Tiempo	Heptacloro	In	Aldrin	In	4,4 DDE	In
0	0.115	-2.17	0.066	-2.72	0.255	-1.37
0.5	0.038	-3.27	0.017	-4.06	0.076	-2.58
1	0.014	-4.27	0.004	-5.46	0.013	-4.37
1.5	0.021	-3.86	0.000	---	0.023	-3.77
2	0.008	-4.82	0.000	---	0.011	-4.50
2.5	0.016	-4.15	0.007	-4.97	0.019	-3.98
3	0.000	---		---	0.003	-5.70

La primera columna de cada plaguicida es la concentración en **ppm**, la segunda es el **logaritmo** de dicho valor. El símbolo “---”, nos muestra en donde no se puede aplicar el logaritmo al valor de concentración, al ser este cero estos valores no entran en las gráficas.

6.1.1 Heptacloro.

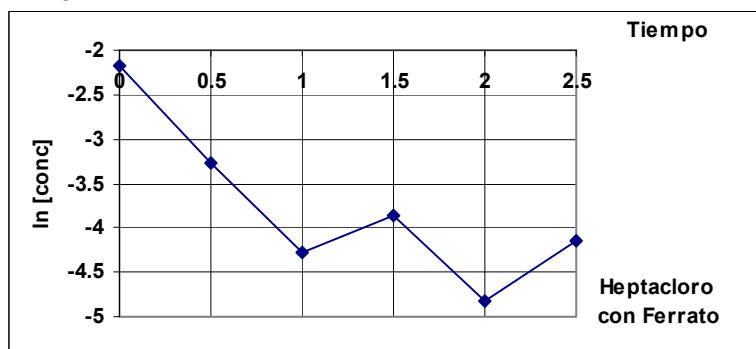
Guiándonos con las gráficas del Capítulo 5, los cuales parecen tener una cinética de pseudo primer orden, tenemos que graficar la concentración contra el tiempo.

Esta es la gráfica del **Heptacloro** sin ferrato de potasio, sigue una tendencia de disminución al aplicar el logaritmo.

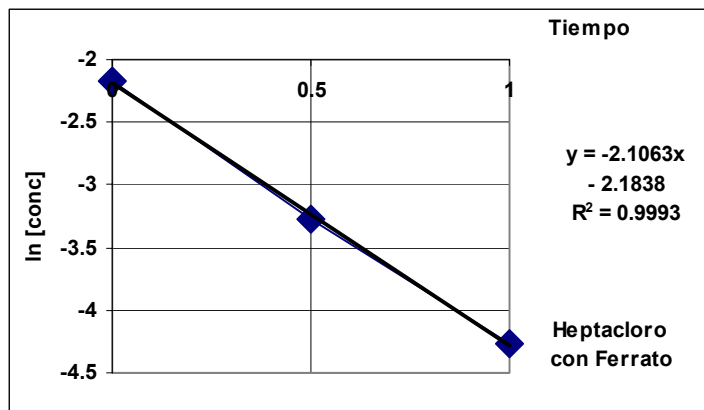


Al eliminar unos datos, se ve una mejor tendencia, y con una regresión lineal, da una pendiente de **-0.5816**, que podemos tomarla como la constante cinética, tiene buena correlación: 0.9923

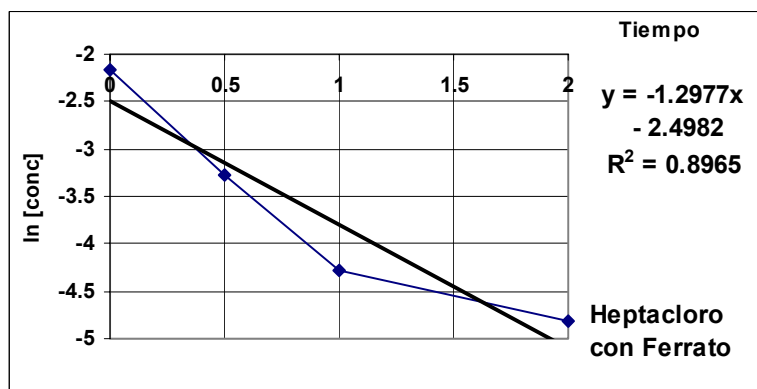
6.1.1.1 Heptacloro con ferrato.



Esta es la gráfica del **Heptacloro** con ferrato de potasio, sigue una tendencia de disminución al aplicar el logaritmo.

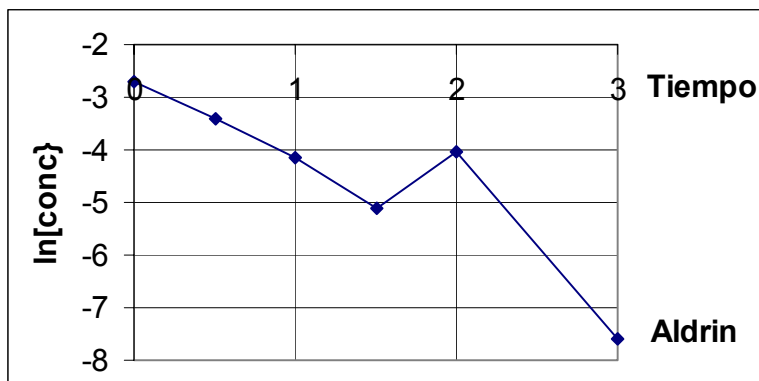


Al eliminar datos, sólo nos quedamos con tres, el inicial, a la media hora y a la hora, los demás valores, disparan el coeficiente de correlación, da una pendiente de **-2.1063**, la cual es mayor que la primera, lo que nos dice que es más rápida su reacción que la reacción sin ferrato podemos tomarla como la constante cinética, tiene buena correlación: **0.9999**.

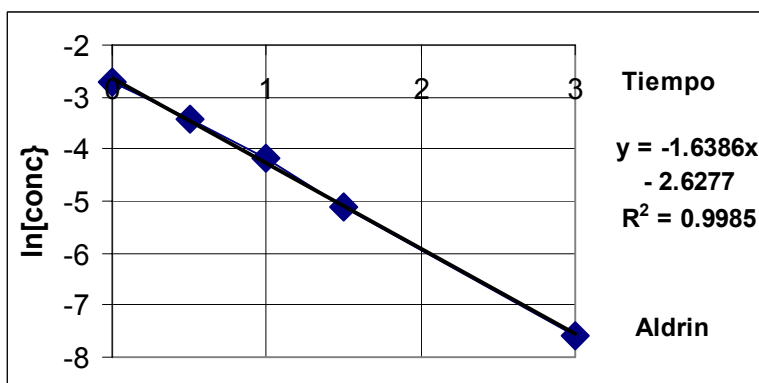


Si tomamos cuatro datos, los tres primeros tiempos, junto con el de dos horas, la correlación, es **0.8965**, la pendiente de **-1.2977**, la cual sigue siendo mayor que la correlación de la gráfica del Heptacloro en agua sin añadir ferrato de potasio

6.1.2 ALDRIN.



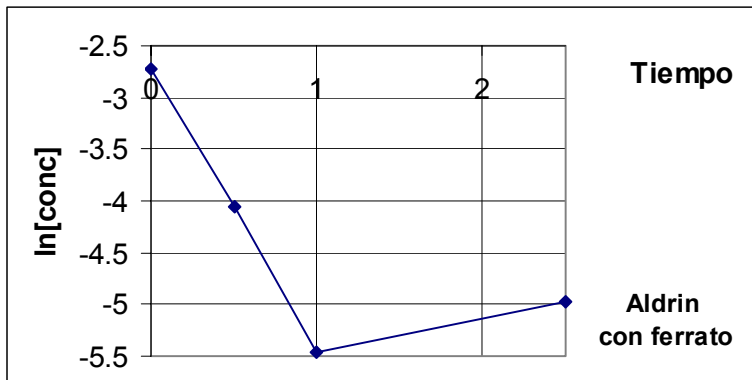
Al igual que el Heptacloro, el Aldrin muestra una disminución en la concentración, lo muestra la gráfica anterior, la cual solo eliminamos un dato y es la imagen que sigue:



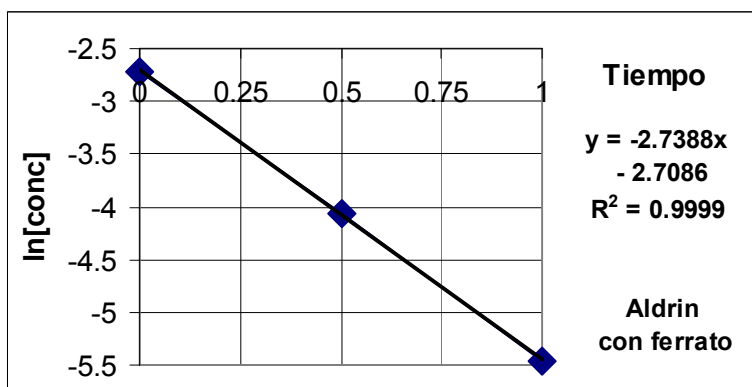
La pendiente es: **-1.6386**, y tiene una buena correlación: 0.9985

El caso en donde se agraga ferrato, existen varios valores en los cuales es cero el valor, a estos no aplica la función logarítmica, solo se pueden graficar tres datos de cuatro, es el punto que sigue.

6.1.2.1 ALDRIN CON FERRATO.

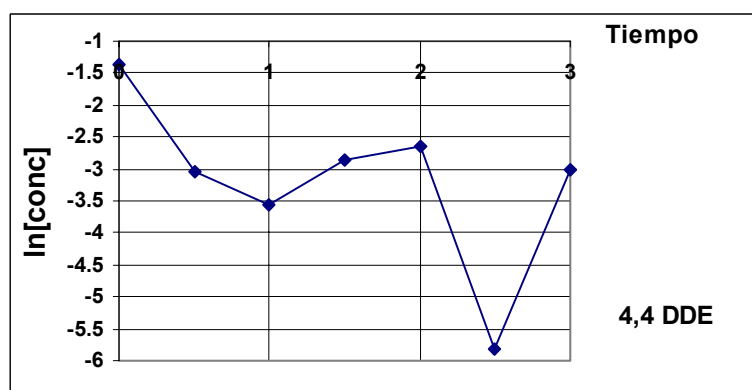


Es innegable que el último dato al eliminarlo, nos da esta gráfica:

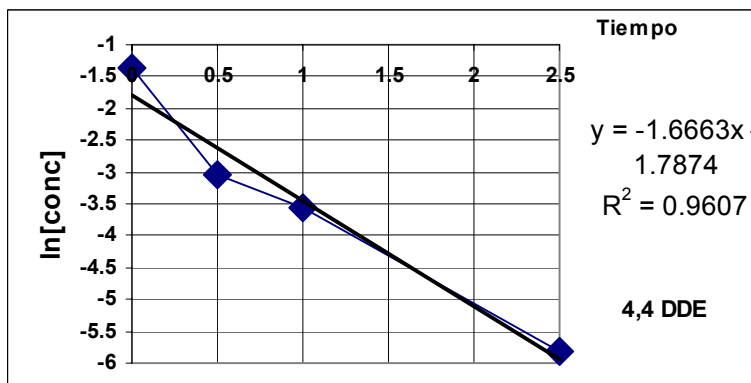


El Aldrin se destruye más rápido con ferrato, al dar una pendiente de **-2.7388**.

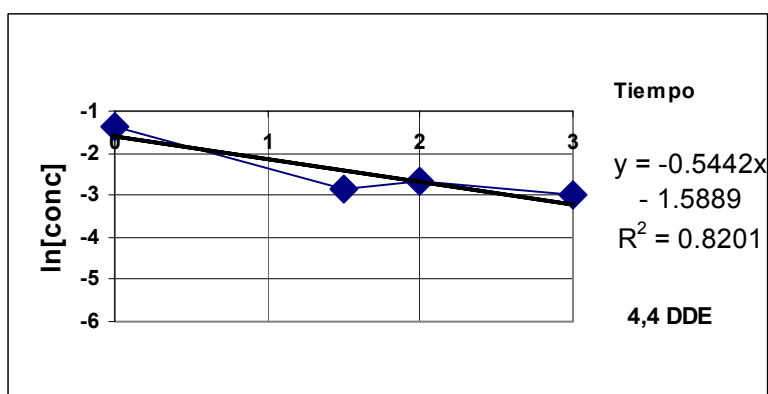
6.1.3 4,4 DDE.



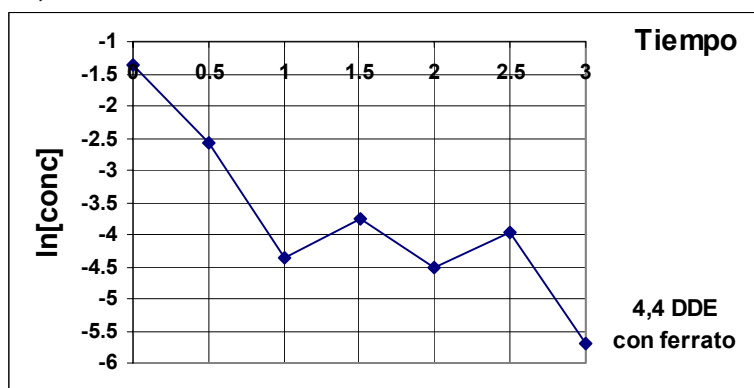
En esta gráfica no se ve mucha tendencia, al hacer la regresión, el coeficiente es de 0.9607, con pendiente de **-1.6663**, pero al eliminar tres datos se arregla un poco:



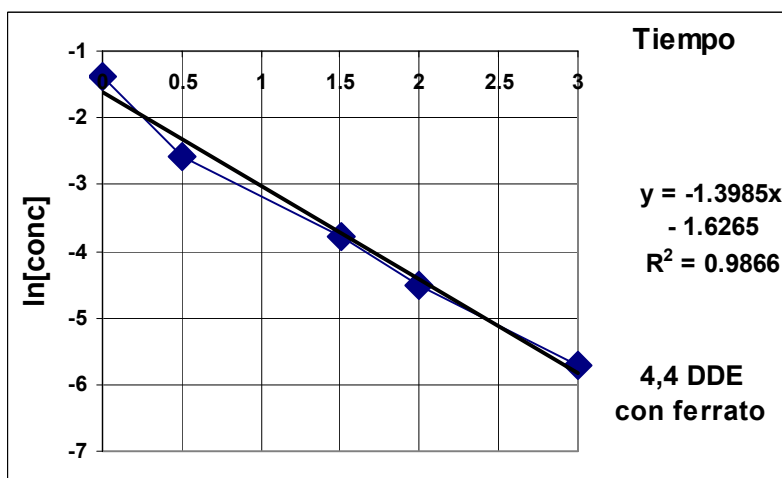
Nos da un factor no muy bueno, pero eliminando otro valor no mejora el coeficiente de correlación:



6.1.3.1 4,4 DDE CON FERRATO.



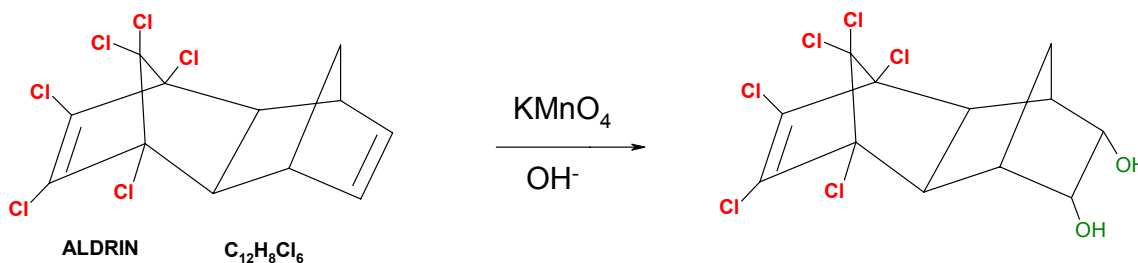
En este experimento, se ve mejor la tendencia:



Sólo eliminamos dos valores, y nos da mejor tendencia, pero aquí sube el valor de la constante cinética, es más alto que sin ferrato: -1.3985

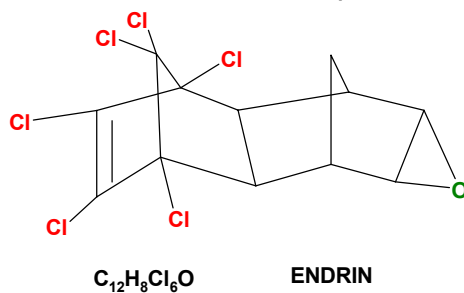
6.2 Posibles reacciones debidas a la acción del ferrato de potasio.

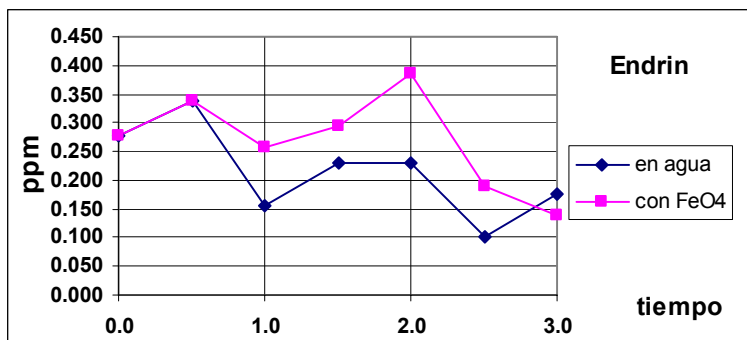
Reacciones en un libro del instituto de química (Cremlyn, 1980) encontramos esta reacción del Aldrin, con un agente oxidante y en medio básico sucede esta reacción:



Dadas las condiciones de pH básico y el agente oxidante, podemos decir que sucede una reacción parecida, podemos cambiar el permanganato de potasio por el ferrato de potasio.

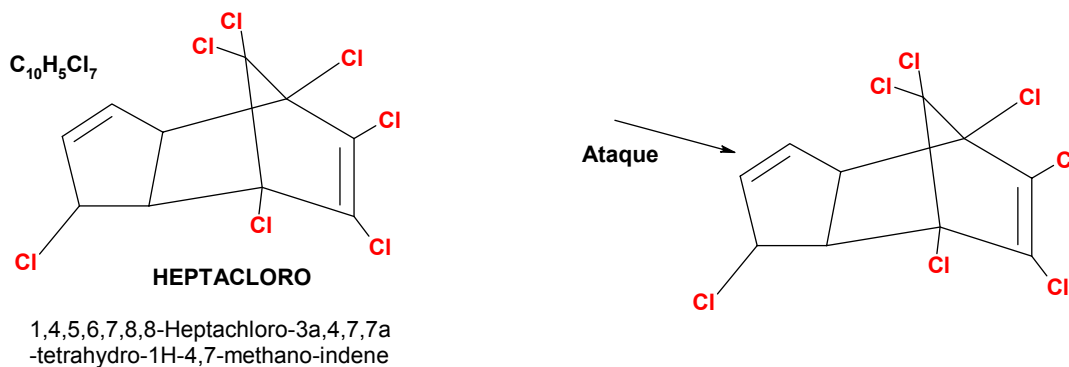
Algunos textos dicen que una forma de descomposición del Aldrin es el Endrin:



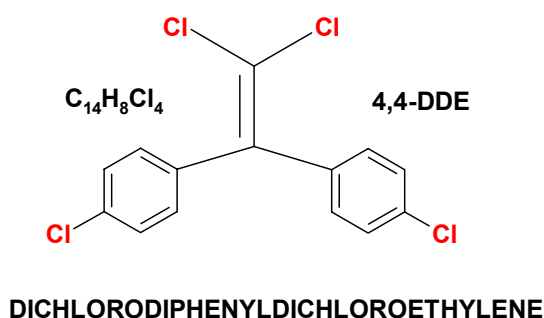


Existe un aumento en el Endrin, la oxidación del Aldrin, puede ser el aumento en el valor de la concentración de este compuesto.

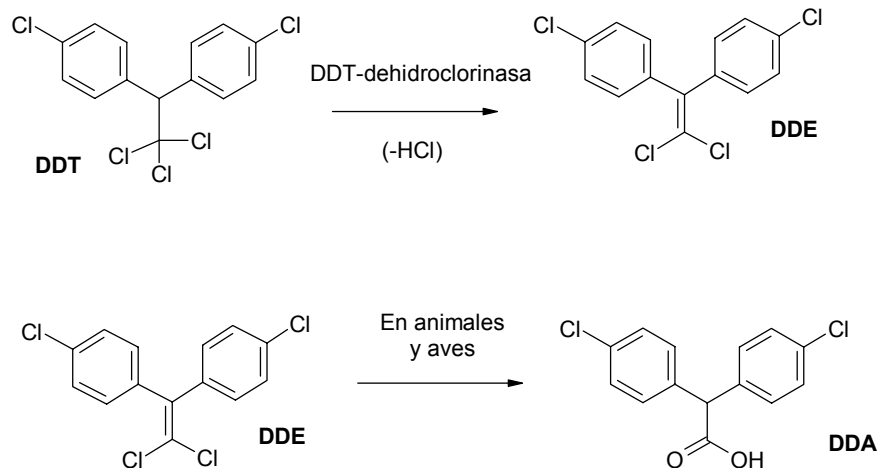
La estructura del Heptacloro es la figura que sigue, el ataque va por el doble enlace, con un agente oxidante y medio básico.



La estructura del 4,4 DDE, que es un metabolito muy persistente.



En la conversión metabólica del 4,4 DDE, es rápidamente metabolizado al ácido carboxílico DDA, el cual es suficientemente soluble en agua para ser excretado, pero en la oxidación por el ferrato de potasio solo se reportan que llegan hasta aldehídos o cetonas.



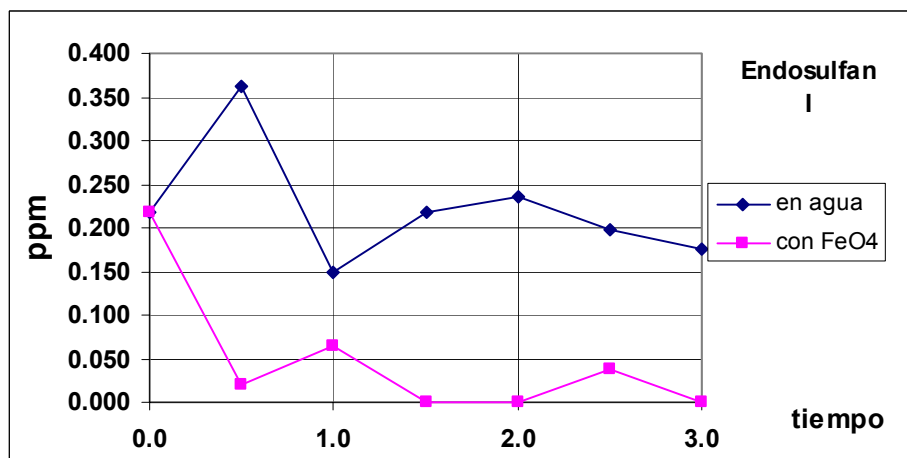
6.3 El caso del Endosulfan.

Al hacer el experimento, y obtener los valores de la concentración, hay una diferencia entre los valores del Endosulfan I, Endosulfan II y Endosulfan sulfato.

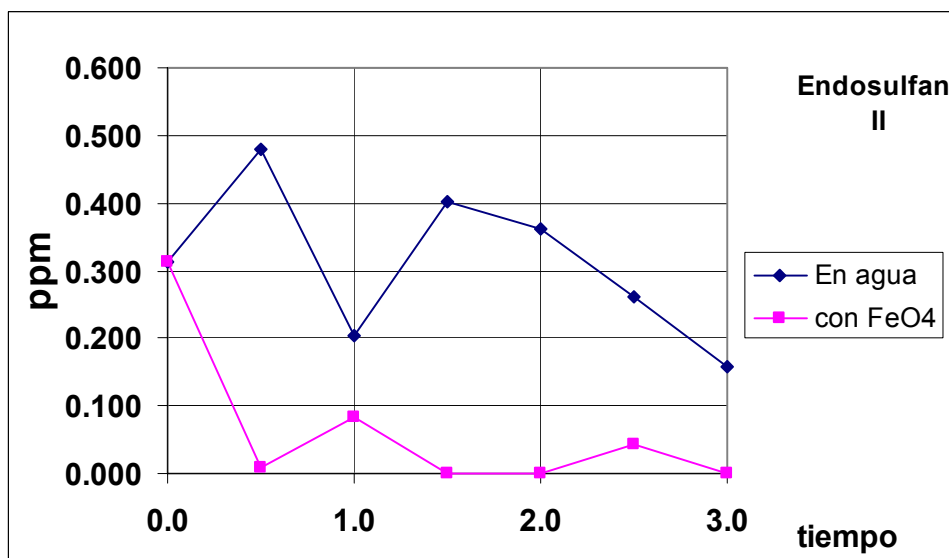
Los dos primeros, muestran una degradación, y el último muestra un aumento en la concentración.

Las gráficas siguientes muestran ese comportamiento.

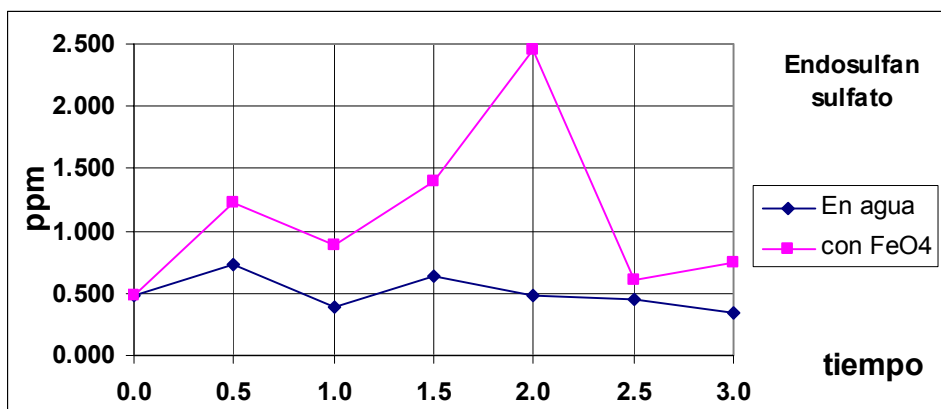
Para el Endosulfan I, las concentraciones bajan al agregar ferrato de potasio:



Para el Endosulfan II, las concentraciones también bajan al agregar ferrato de potasio:

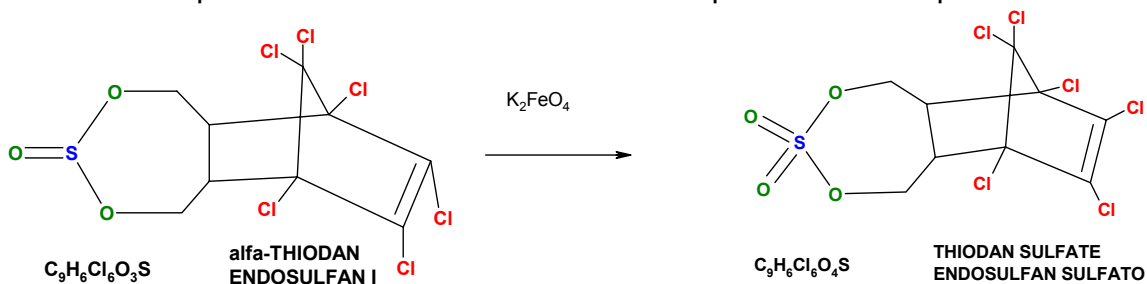


Sin embargo, para el endosulfan sulfato, presenta una tendencia contraria, cuando se agrega ferrato de potasio, sus concentraciones suben:

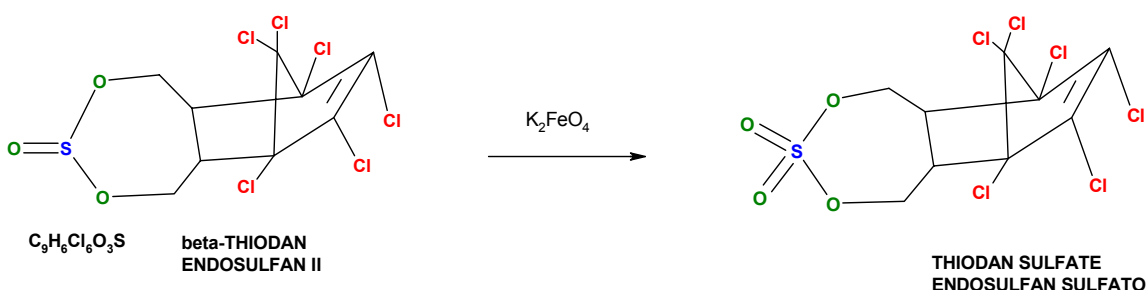


Por la oxidación del azufre, del Capítulo 3.9, el ion sulfito se oxida al ion sulfato. Es así lo que pasa con el Endosulfan I y II, el sulfito que lo constituye, se oxida a Endosulfan sulfato:

Estas son las posibles reacciones de oxidación al aplicar ferrato de potasio:



Para el endosulfan II:



Teniendo la estructura del Endosulfan, es mas claro el porque, se da la reacción, al tener la molécula una parte muy estable, en donde esta clorada, es muy difícil el ataque.

Al encontrar que existe una degradación con ferrato, se tiene una aplicación más para este compuesto de hierro. Al existir una oxidación en medios acuoso para el Aldrin, el Heptacloro y el 4,4 DDE, puede ayudar en su remoción en cuerpos de agua, al ser transportados por lluvias, en aguas residuales o en lixiviados de los campos en donde se usaron en el control de plagas.

En la industria química, se necesita el agua con una alta pureza, para evitar incrustaciones en los equipos, también se necesita que el agua residual tenga ciertos parámetros a cumplir: materia orgánica, cantidad de nitrógeno, cantidad de grasas y aceites, organismos patógenos, etc. El ferrato es una buena opción para el tratamiento del agua en la industria química.

Aun hay lugares en donde se usan los plaguicidas organoclorados en forma controlada, lo que nos dice que existen aún industrias que los producen.

La aplicación de ferrato, en sus desechos acuosos, ayuda a una preoxidación de los plaguicidas generados, y por los estudios hechos, de varias sustancias y organismos más.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Al usar una mezcla de 16 plaguicidas organoclorados y al aplicar ferrato de potasio en un medio acuoso buscando un cambio significativo en las concentraciones, solo algunos se oxidan, en especial el Aldrin, El Heptacloro y el 4,4 DDE, mostraron una disminución de la concentración con el tiempo, otros, como el caso de la familia del Lindano, son muy estables y son más difíciles de atacar.

Con el Endosulfan sulfato existió un aumento de su concentración. Este aumento esta relacionada con la disminución en la concentración de los plaguicidas Endosulfan I y Endosulfan II, por los estudios previos, estos dos últimos sufren una oxidación en el azufre que tienen en su constitución, en el Endosulfan I y II los compuestos que tienen en su constitución azufre en forma de sulfito (SO_3^-), son oxidados a sulfato (SO_4^-) por la acción del ferrato.

Los plaguicidas que mostraron una degradación con el tiempo a pH 9, sin ferrato, al aplicar los cálculos de la cinética de pseudo primer orden, se obtiene la pendiente, que termina siendo la constante cinética de la ecuación:

Plaguicida	Pendiente, k
Aldrin	-1.6386,
Heptacloro	-0.5816
4,4 DDE	-1.6663

En algunos plaguicidas organoclorados, con el mismo pH 9 al aplicar Ferrato de potasio y midiendo la concentración contra el tiempo, la oxidación presentaba una tendencia de pseudo primer orden, teniendo la pendiente de la regresión lineal como la constante cinética para el plaguicida y las condiciones fijadas:

Plaguicida	Pendiente, k
Aldrin	-2.7388.
Heptacloro	-2.1063,
4,4 DDE	-1.3985

Teniendo la pendiente, en la ecuación de primer orden, se traduce como la constante k_{obs} , y la ecuación queda así:

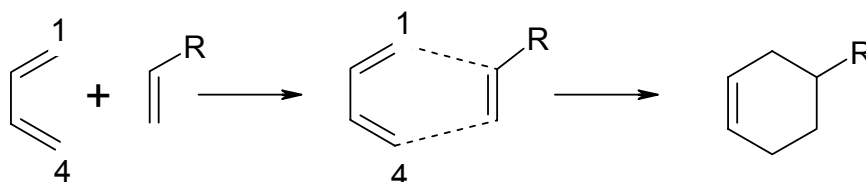
Donde:

$$r_{\text{plaguicida}} = k_{\text{obt}} [\text{plaguicida}]$$

$r_{\text{plaguicidas}}$, es el cambio de la concentración con el tiempo ($d[\text{plaguicida}]/dt$);
 $[\text{plaguicida}]$ es la concentración del plaguicida organoclorado.

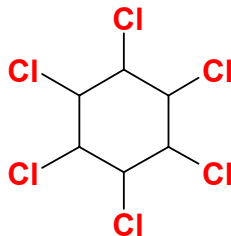
Los plaguicidas organoclorados son moléculas muy estables, puesto que los ciclodienos, provienen de la reacciones de cicloadición de Diels-Alder, la cual consiste en la adición de un compuesto que contiene un doble o triple enlace en la posición 1,4 de un sistema conjugado:

Estado ciclico de la reacción.²⁵



Del hecho que provengan de compuestos conjugados, les da mucha estabilidad a los plaguicidas, y también, por las posiciones del cloro, al tener impedimento estérico. Es difícil romper la parte clorada de la molécula.

Los compuestos de la familia del Lindado, por la carga que no esta polarizada, les da mucha estabilidad, y no lo ataco el ferrato.



Si se logra encontrar un proceso en donde el ferrato sea una opción económicamente viable para la preoxidación, estos estudios tendrán un alto impacto en la remoción de sustancias, haciéndolas un poco más amigables al ambiente.

Recomendaciones

En este estudio, buscamos la posible oxidación de plaguicidas organoclorados, sin embargo, se puede afinar más el experimento, para ver mucho más fina la degradación de los plaguicidas, y encontrar la tendencia que sigue el Endosulfan sulfato.

El cuidado en la operación de los estándares y su confinamiento después de usarse, es importante por la toxicidad muy alta de estos compuestos.

CAPÍTULO 8

BIBLIOGRAFÍA.

REFERENCIAS

- <26> Bielski, B.H.J., Thomas, M. J., *Studies of hipervalente iron in aqueous solutions. 1. Radiation induced reduction of iron(VI) to iron(V) by CO₂⁻*. J. Amer. Chem. Soc. 1987 (109), 7761-7764.
- <8> Caddick, S., Murtagh L., Weaving. R., *Potassium Ferrate on Wet Alumina: Preparation and Reactivity*. Tetrahedron (2000) 56, 9365-9373.
- <17> Cremllyn, R. *Pesticides, preparation and mode of action*, Ed. John Wiley & Sons. 1980. Great Britain.
- <4> Delaude, L., Laszlo, P., *A novel Oxidizing reagent based on potassium ferrate*, J. Org. Chem., (1996), 61, 6360-6370.
- <15> Edwards, C.A., *Persistent pesticides in the environment* CRC Press, 1975 USA.
- <19> *El Lindano en México*, Instituto nacional de Ecología, México, marzo 2000.
- <9> Graham, N., Jiang, C., Li, X. Z., *The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate*, Chemosphere (2004), 56, 949-956.
- <23> Un Proyecto: para la denuncia del descomunal uso de plaguicidas en la agricultura (y sus efectos en la salud de los ciudadanos en general, y jornaleros agrícolas indígenas en particular) y su persistencia en el medio ambiente. 12 de enero, 2006:
<http://www.huicholesyplaguicidas.org/cont/docs/CarpetaIndice1991-2000.pdf>
- <13> Instituto Nacional de Ecología. Lista de Plaguicidas Autorizados en México, 1998.
http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/ti_plagui.html#1
- <16> Instituto Nacional de Ecología. Los plaguicidas y su transporte en el ambiente 11 de abril de 2006 <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/plaguicidas/download/pytransporte.pdf>
- <18> Instituto Nacional de Ecología. contaminantes orgánicos persistentes (COP's) 11 de abril de 2006 http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/ti_cops.html#2
- <21> Rutilio Ortiz S. los plaguicidas en México 11 de abril de 2006
<http://www.monografias.com/trabajos14/losplaguicidas/losplaguicidas.shtml>
- <22> Un sitio web donde se encuentran artículos de cualquier tema e índole 15 de abril de 2006
<http://www.monografias.com>
- <14> Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas 15 de abril de 2006 <http://www.sagarpa.gob.mx/Cicoplafest/>
- <20> Lara G. Plaguicidas en la biodiversidad del suelo: su comportamiento como contaminantes. 15 de abril de 2006 www.biociencias.org/odisea/plaguicidas/.
- <5> Li, C., Li, X.Z., Graham, N., *A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate*. Chemosphere (2005).
- <25> McMurry, John, *Química Orgánica*, Internacional Thomson Editores, 2001, México.

<11> Murshed, M., Rockstraw D. A., Hanson, A.T., Jonson, M., *Rapid oxidation of sulfide mine tailings by reaction with potassium ferrate*, Environmental Pollution 125(2003) 245-253.

<12> Read, John F., John, J., MacPherson, J. Schaubel, C., *the kinetics and mechanism of the oxidation of inorganic oxysulfur compounds by potassium ferrate*, Inorganica Chimica Acta 315 (2001) 96-106.

<24> Sharma, V. K., Rivera, W., Joshi, V. N., Millero, F. J., Oconnor, D. *Ferrate(VI)oxidation of Thiourea*. Environmental Science Technology. (1999) 33, 2645-2650.

<3> Schreyer, J. M. Ockerman, L. T., *Stability of the Ferrate(VI) ion in aqueous solution*, Analytical Chemistry (1951) 23- 9, 1312-1314.

<6> Thompson. G. W. Ockerman, L. T., Schreyer, J. M. *Preparation and purification of potassium ferrate*. J. Amer. Chem. Soc. (1951) 73, 1379-1381.

<7> Wagner, B., Reinen, D., Brunold, Th. C., *Iron(VI) in tetrahedral Oxo coordination: A single Crystal EPR study*, Inorg. Chem. (1995), 34, 1934-1942.

<2> Wagner, W. F., Gump, J. R., Hart, E. N. *Factors Affecting the stability of aqueous potassium ferrate solutions*, Analytical Chemistry, (1952) 24, 1197-1498.

<10> Wei, L. Young-Mei. T, *Use of ferrate pre-oxidation in enhancing the treatment of NOM-rich lake waters*. Water Science and Technology (2004), Vol. 4-4, 121-128.

<1> Wood, Robert H. *The heat, free energy and entropy of ferrate(VI) ion* J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 2038-2041

Brooks, G. T., *Chlorinated Insecticides Volume I Technology and application*. Robert E. Krieger Publishing Company, 1983, USA.

Casarett and Doulls *Toxicology, The basic science of poisons*. Ed. McGraw-Hill 5th Ed., USA.

Hutson, D. H., Roberts, T. R., *Progress in pesticide biochemistry* Ed. Jonh Wiley & Sons, Vol. 1, 1981, USA

Wayland J. Hayes Jr. *Handbook of pesticides toxicology*. Academic Press Inc. Vol. 2, 1991, USA.

-SEMARNAP-INE. 1999. Lo que usted debe saber sobre los plaguicidas. Serie Plaguicidas No. 1. México.

-SEMARNAP-INE. 1999. ¿Por qué, para qué y cómo se evalúan los riesgos para la salud y el ambiente de los plaguicidas? Serie Plaguicidas No. 2

-SEMARNAP-INE. 1999. Lo que usted debe saber sobre la gestión de los plaguicidas en México. Serie Plaguicidas No. 4. México.

Páginas Web.

Guía sobre seguridad en el uso de plaguicidas en México. 11 de abril de 2006
www.naalc.org/migrant/spanish/pdf/mgmexpst_sp.pdf

Carlos Muñoz Piña Y Sara Ávila Forcada, Los efectos de un impuesto ambiental a los plaguicidas en México 11 de abril de 2006 www.ine.gob.mx/dgipea/download/imp_amb_plaguicidas.pdf

Secretaría de salud. 15 de abril de 2006
www.ssa.gob.mx/unidades/dirgsa/downloads/saludinf/cap07.pdf.

-Bejarano, F. Plaguicidas. Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México. 15 de abril de 2006 www.laneta.apc.org/emis/sustanci/plaguici/plagui.htm#nom

Contaminación del suelo. Tema 13. 4 de mayo de 2006
<http://edafologia.ugv.es/conta/tema13/factor.htm>.

ANEXOS

Anexo A

Requisitos de información y criterios de selección para sustancias propuestas como contaminantes persistentes (del Anexo D. del Convenio de Estocolmo).

Una Parte que presente una propuesta de inclusión de un producto químico en los anexos A, B y/o C deberá identificar el producto químico en la forma que se describe a continuación:

a) Identificación del producto químico

b) Persistencia

i. Prueba de que la vida media en agua es superior a dos meses; prueba de que la vida media en tierra es superior a seis meses; o vida media en sedimentos es superior a seis meses

ii. Prueba de que el producto químico es de cualquier otra forma suficientemente persistente para justificar que se le tenga en consideración en el ámbito del presente Convenio

c) Bioacumulación

i. Prueba de que el factor de bioconcentración o el factor de bioacumulación del producto químico en las especies acuáticas es superior a 5000, o a falta de datos al respecto, que el log Kow es superior a 5

ii. Prueba de que el producto químico presenta otros motivos de preocupación, como una elevada bioacumulación en otras especies, elevada toxicidad o ecotoxicidad; o

iii. Datos de vigilancia de la biota que indiquen que el potencial de bioacumulación del producto químico es suficiente para justificar que se le tenga en consideración en el ámbito del presente Convenio;

d) Potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente

i. Niveles medidos del producto químico en sitios distantes de la fuente de liberación que puedan ser motivo de preocupación;

ii. Datos de vigilancia que muestren que el transporte a larga distancia del producto químico en el medio ambiente, con potencial para la transferencia a un medio receptor, puede haber ocurrido por medio del aire, agua o especies migratorias; o,

iii. Propiedades del destino en el medio ambiente y/o resultados de modelos que demuestren que el producto químico tiene un potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente por aire, agua o especies migratorias, con potencial de transferencia a un medio receptor en sitios distantes de las fuentes de su liberación. En el caso de un producto químico que migre en forma importante por aire, su vida media en el aire deberá ser superior a dos días; y,

e) Efectos adversos

i. Pruebas de efectos adversos para la salud humana o el medio ambiente que justifiquen que el producto químico se le tenga en consideración en el ámbito del presente Convenio; o,

ii. Datos de toxicidad o ecotoxicidad que indiquen el potencial de daño a la salud humana o al medio ambiente

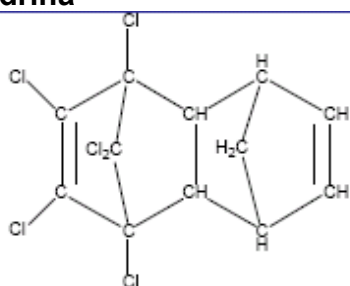
Fuente: *Texto y anexos del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Ginebra, Suiza.*

Anexo B

Características toxicológicas de los Contaminantes Orgánicos Persistentes incluidos en la Convención de Estocolmo

En las siguientes tablas se muestran las principales características toxicológicas, así como las propiedades relacionadas con el transporte de las doce sustancias tóxicas persistentes incluidas como prioritarias en la Convención de Estocolmo: Aldrina (Aldrin), Bifenilos policlorados, DDT, Dieldrina (Dieldrin), Endrina (Endrin), Heptacloro, Hexaclorobenceno.

Aldrina



Información química

CAS: 309-00-2

Fórmula molecular: C₁₂H₈Cl₆

Peso molecular: 364.92

Persistencia Vida media:

< 0.4 días (aire)

1.1-3.4 años (agua)

1.1-3.4 años (suelo)

Propiedades relacionadas a su transporte ambiental

Constante de la ley de Henry: $4.96 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-3}/\text{mol}$ a 25°C

Presión de vapor: $2.31 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ a 20°C

Solubilidad en agua: 17-180 mg/L a 25°C

Bioacumulación

Kow (coeficiente de partición octanol-agua): 106.5 BAF/BCF: 6100

Toxicidad aguda

DL50 Oral: 38-678 mg/kg

DL50 Cutanea: 98 mg/kg

Toxicidad crónica

Dosis de referencia: $3 \times 10^{-5} \text{ mg/kg /día}$ (UF=1000)

Historial de usos en los Estados Unidos

- § Insecticida en algodón, cítricos y maíz.
- § Termiticida.
- § Todos sus usos cancelados desde 1987.

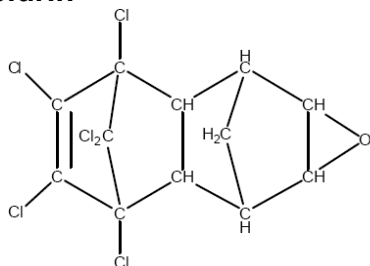
Producción y uso internacional

- § No existen productores conocidos actualmente.
- § Se reporta su uso en un país como ectoparasitida.

Estatus en México § Prohibida su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso conforme al Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991.

Fuente: USEPA, Office of Research and Development, 2002

Dieldrin



Información química

CAS: 60-57-1

Fórmula molecular: C₁₂H₈Cl₆O

Peso molecular: 380.92

Persistencia Vida media: 1.3-4.2 días (aire)

1.1-3.4 años (agua)

1.1-3.4 años (suelo)

Propiedades relacionadas a su transporte ambiental

Constante de la ley de Henry: 5.8×10^{-5} atm⁻³/ mol a 25°C

Presión de vapor: 1.78×10^{-7} mmHg a 20°C

Solubilidad en agua: 140 mg/L a 20°C

Bioacumulación

Kow (coeficiente de partición octanol-agua): 105.2

BAF/BCF: 920000

Toxicidad aguda DL50 Oral: 37-87 mg/kg
DL50 Cutanea: 60-90 mg/kg

Toxicidad crónica

Dosis de referencia: 5×10^{-5} mg/kg /día (UF=100)

Historial de usos en los Estados Unidos

§ Insecticida en algodón, cítricos y maíz.

§ Termiticida.

§ Todos sus usos cancelados desde 1987.

Producción y uso internacional

§ No existen productores conocidos actualmente.

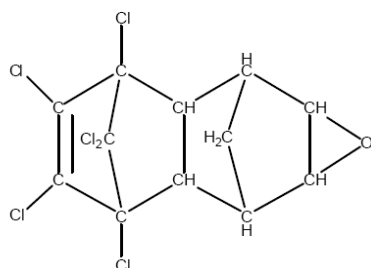
§ Insecticida utilizado hasta 1980 para el control de plaga de la langosta. No existen usos actuales excepto en un país (por 2 años para eliminar sus inventarios).

Estatus en México

Prohibida su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso conforme al Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991.

Fuente: USEPA, Office of Research and Development, 2002

Endrin



Información química

CAS: 72-20-8

Fórmula molecular: C₁₂H₈Cl₆O

Peso molecular: 380.92

Persistencia Vida media: 2.2 días (aire)

1.0-4.1 años (agua)

4-14 años (suelo)

Propiedades relacionadas a su transporte ambiental

Constante de la ley de Henry: $6.36 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-3}/\text{mol}$ a 25°C

Presión de vapor: $7 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ a 25°C

Solubilidad en agua: 220-260 mg/L a 25°C

Bioacumulación

Kow (coeficiente de partición octanol-agua): 105.2

BAF/BCF: 7000

Toxicidad aguda

DL50 Oral: 7-15 mg/kg

DL50 Cutanea: 15 mg/kg (hembras)

Toxicidad crónica

Dosis de referencia: $3 \times 10^{-4} \text{ mg/kg /día}$ (UF=100)

Historial de usos en los Estados Unidos

§ Insecticida en algodón.

§ Rodenticida en huertos.

§ Todos sus usos cancelados desde 1991.

Producción y uso internacional

§ No existen productores conocidos actualmente.

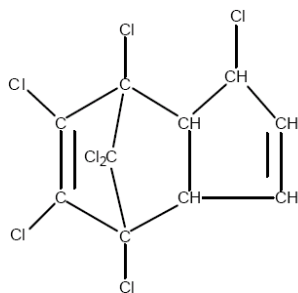
§ Se hay usos reportados actualmente.

Estatus en México

§ Prohibida su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso conforme al Diario Oficial de la Federación del 3 de enero de 1991.

Fuente: USEPA, Office of Research and Development, 2002

Heptacloro



Información química

CAS: 76-44-8

Fórmula molecular: C₁₀H₅Cl₇

Peso molecular: 373.32

Persistencia

Vida media: 1.3-4.2 días (aire)

0.03-0.11 años (agua)

0.11-0.34 años (suelo)

Propiedades relacionadas a su transporte ambiental

Constante de la ley de Henry: $2.3 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-3}/\text{mol}$

Presión de vapor: $3 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ a 20°C

Solubilidad en agua: 180 mg/L a 25°C

Bioacumulación

Kow (coeficiente de partición octanol-agua): 105.27

BAF/BCF: 8500

Toxicidad aguda

DL50 Oral: 147-220 mg/kg

DL50 Cutanea: 2000 mg/kg (rata); 119-320 mg/kg (conejos)

Toxicidad crónica

Dosis de referencia: $5 \times 10^{-4} \text{ mg/kg /día}$ (UF=300)

Historial de usos en los Estados Unidos

§ Insecticida para el control de hormigas en cajas de cables subterráneos.

§ Termiticida.

§ La mayoría de sus usos fueron cancelados en 1978, y todos sus usos cancelados desde 2000.

Producción y uso Internacional

§ No existen productores conocidos actualmente, aunque se han solicitado excepciones para utilizarse como plaguicida y solvente de plaguicidas.

§ Insecticida para el control de termitas y otros insectos del suelo en varios países.

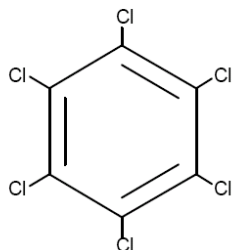
§ Se utiliza como solvente para plaguicidas en dos países.

Estatus en México

§ No cuenta con registro en México, por lo que no está autorizado su uso.

Fuente: USEPA, Office of Research and Development, 2002

Hexaclorobenceno



Información química CAS: 118-74-1

Fórmula molecular: C₆Cl₆

Peso molecular: 284.78

Persistencia

Vida media: 417-1250 días (aire)

>3.4 años (agua)

>3.4 años (suelo)

Propiedades relacionadas a su transporte ambiental

Constante de la ley de Henry: $7.1 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-3} / \text{ mol}$ a 20°C

Presión de vapor: $1.089 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ a 20°C

Solubilidad en agua: 40 mg/L a 20°C

Bioacumulación

Kow (coeficiente de partición octanol-agua): 105.5

BAF/BCF: 110000

Toxicidad aguda

DL50 Oral: 3500 mg/kg

Toxicidad crónica

Dosis de referencia: $8 \times 10^{-4} \text{ mg/kg / día}$ (UF=100)

Historial de usos en los Estados Unidos

§ Funguicida para semillas y trigo.

§ Actualmente importado como intermediario; importaciones anticipadas para su cese en el futuro para cumplimiento con excepciones.

Producción y uso internacional

§ No existen productores conocidos actualmente para su uso como fungicida.

§ No hay usos como fungicida reportados.

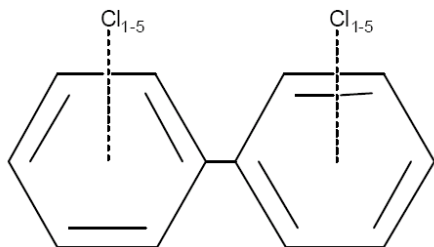
§ Muchos países han solicitado excepciones como intermediario.

Estatus en México

§ No cuenta con registro en México, por lo que no está autorizado su uso.

Fuente: USEPA, Office of Research and Development, 2002

Bifenilos Policlorados



Información química

CAS: 11097-69-1

Fórmula molecular: C₁₂Cl_(x+y)

Peso molecular: 328 (va de 188.7-498.7)

Persistencia Vida media: 4.2 días (aire)

5.7 años (agua)

1.14 años (suelo)

Propiedades relacionadas a su transporte ambiental

Constante de la ley de Henry: $2 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-3} / \text{ mol}$ a 25°C

Presión de vapor: $7.71 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ a 25°C

Solubilidad en agua: 57 mg/L a 24°C

Bioacumulación

Kow (coeficiente de partición octanol-agua): 106.5

BAF/BCF: 3000000

Toxicidad aguda

DL50 Oral: 1010 mg/kg

Toxicidad crónica

Dosis de referencia: $2 \times 10^{-5} \text{ mg/kg /día}$ (UF=300) bajo revisión

Historial de usos en los Estados Unidos

§ Uso permitido si se encuentra en equipos (transformadores) existentes; destrucción adecuada después de finalizado el tiempo de vida del equipo.

Producción y uso internacional

§ Producción discontinuada.

§ No existen registros de usos nuevos; existentes en equipos y productos en existencia.

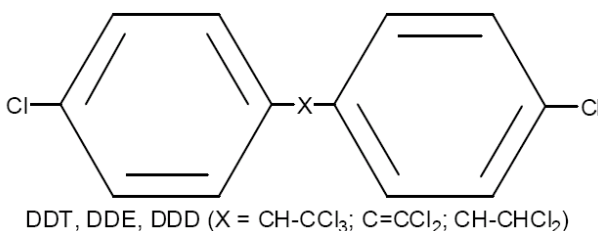
§ Se reporta su uso en un país como ectoparasitida.

Estatus en México

§ Regulado por la Norma Oficial Mexicana NOM-133-ECOL-2000, Protección ambiental-Bifenilos policlorados (BPC's)-Especificaciones de manejo.

Fuente: USEPA, Office of Research and Development, 2002

DDT



Información química

CAS: 50-29-3

Fórmula molecular: C₁₄H₉Cl₅

Peso molecular: 354.49

Persistencia

Vida media: 4.2-12.5 días (aire)

0.34-1.14 años (agua)

1.1-3.4 años (suelo)

Propiedades relacionadas a su transporte ambiental

Constante de la ley de Henry: 1.29×10^{-5} atm⁻³/ mol a 23°C

Presión de vapor: 1.6×10^{-7} mmHg a 20°C

Solubilidad en agua: 1.2-5.5 mg/L a 25°C

Bioacumulación

Kow (coeficiente de partición octanol-agua): 106.19

BAF/BCF: 1800000

Toxicidad aguda DL50 Oral: 87 mg/kg

DL50 Cutánea: 1931 mg/kg (conejos)

Toxicidad crónica

Dosis de referencia: 5×10^{-4} mg/kg /día (UF=100)

Historial de usos en los Estados Unidos

§ Insecticida de amplio espectro en varios cultivos.

§ La mayor parte de sus usos cancelados en 1972.
Todos sus usos cancelados desde 1989.

Producción y uso internacional

§ Producción: China e India.

§ Insecticida utilizado en al menos 25 países para el control de insectos vectores de enfermedades humanas, particularmente la malaria. Utilizado en la producción de Difocol.

Estatus en México

§ Uso solo permitido para campañas sanitarias por las dependencias del gobierno federal.

Fuente: USEPA, Office of Research and Development, 2002