

**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL
INGREDIENTE ACTIVO “CLORPIRIFOS” EN EL PLAGUICIDA
ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL
PROCEDIMIENTO DE TCLP**

**LESLIE STEPHANIE GONZALEZ SAAVEDRA
CESAR MAURICIO MENESES VANEGAS**

**UNIVERSIDAD DE LA SALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL Y SANITARIA
BOGOTA D.C
2008**

**DETERMINACION DE LA CARACTERISTICA DE TOXICIDAD DEL
INGREDIENTE ACTIVO “CLORPIRIFOS” EN EL PLAGUICIDA
ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL
PROCEDIMIENTO DE TCLP**

**LESLIE STEPHANIE GONZALEZ SAAVEDRA
CESAR MAURICIO MENESES VANEGAS**

**Trabajo de grado presentado para optar al Titulo de
Ingeniero Ambiental y Sanitario**

**Director (a)
ROSALINA GONZALEZ
Ingeniera Química
Msc en Tecnología Educativa**

**UNIVERSIDAD DE LA SALLE
FACULTAD DE INGENIERIA AMBIENTAL Y SANITARIA
BOGOTA D.C
2008**

Nota de Aceptación

Ing. Rosalina González
Director

Ing. Pedro Miguel Escobar
Jurado

Ing. Javier González
Jurado

Bogota D.C., 2008

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al proyecto de investigación “*Estudio comparativo de las características de toxicidad de residuos de los plaguicidas obsoletos thiodan, attamix y cropthion e.c, mediante la prueba de lixiviación (tclp) y propuesta de destrucción fotocatalítica del thiodan y attamix*”, al departamento de investigación y a la Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria por suministrar los recursos para la consecución del proyecto.

A nuestra directora Rosalina González por su apoyo y colaboración durante el desarrollo del proyecto.

A Baudilio Acevedo por su continua asesoría, paciencia y valioso aporte en el laboratorio.

A Hugo Sarmiento por brindarnos su asesoría en el inicio del proyecto.

A Minagro S.A y principalmente a Leonardo Téllez por suministrar el producto para su análisis.

A nuestros padres y hermanos por su apoyo, comprensión y paciencia durante esta larga etapa.

A nuestros amigos por compartir nuestras alegrías y tristezas durante estos años.

*“El estudio, análisis, investigación y propuestas ideológicas
sustentadas en este trabajo de grado no comprometen
de ninguna forma a la Universidad”*

Art. 42 Parágrafo 2
Reglamento Estudiantil

ABREVIATURAS

CEPIS	Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente.
ECD	Detector de captura de electrones.
EPA	Environmental Protection Agency (United States).
ID	Diámetro Interno.
i.a	Ingrediente activo.
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
FID	Detector de Ionización de Llama.
GC	Cromatografía Gaseosa.
MAVDT	Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial.
OMS	Organización Mundial de la Salud
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
PQUA	Plaguicidas Químicos de Uso Agrícola.
SCOT	Support-Coated-Open Tubular
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure.
UN	Naciones Unidas
uL	Microlitros.
ug	Microgramo que equivale a 1×10^{-6} gramos
WCOT	Wall Coated-Open Tubular columns

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1 OBJETIVOS	24
1.1 OBJETIVO GENERAL	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2 ANTECEDENTES	25
3 ENFOQUE CONCEPTUAL	27
3.1 PLAGUICIDA	27
3.1.1 CRONOLOGIA DEL DESARROLLO DE LOS PLAGUICIDAS.	27
3.2 CLASIFICACIÓN	29
3.2.1 CLASIFICACIÓN DE PELIGROSIDAD	29
3.3 FACTORES QUE CONDICIONAN EN FORMA DIRECTA EL DESTINO DE LOS PLAGUICIDAS EN ORDEN DE PRIORIDAD:	30
3.4 EFECTOS DE LOS PLAGUICIDAS EN LA SALUD HUMANA	31
3.4.1 INTOXICACIÓN POR PLAGUICIDAS	33
3.4.2 SÍNTOMAS Y SIGNOS DEL ENVENENAMIENTO.	34
3.4.3 LOS DAÑOS A LA SALUD OCASIONADOS POR LOS PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS	35
3.5 EFECTOS ECOLÓGICOS DE LOS PLAGUICIDAS	36
3.5.1 EFECTOS SOBRE EL AMBIENTE	39
3.6 INSECTICIDAS ORGANOFOSFORADOS	40
3.6.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	42

3.6.2	DESCRIPCIÓN DEL PLAGUICIDA ATTAMIX SB	44
3.6.3	DESCRIPCIÓN DEL INGREDIENTE ACTIVO CLORPIRIFOS	44
3.7	TCLP	46
3.8	CROMATOGRAFÍA GASEOSA	50
3.8.1	CONSTITUYENTES BÁSICOS DE UN SISTEMA CROMATOGRÁFICO	50
3.8.1.1	Gas de arrastre	51
3.8.1.2	Control de flujo y su medida	52
3.8.1.3	Sistemas de control de flujo	52
3.8.1.4	Sistemas de Inyección	53
3.8.1.5	Columna	56
3.8.1.6	Detectores	58
4	MARCO NORMATIVO	62
4.1	MARCO LEGAL INTERNACIONAL	62
4.2	MARCO LEGAL NACIONAL GENERAL	63
4.3	MARCO LEGAL NACIONAL ESPECÍFICO	64
5	METODOLOGÍA	67
5.1	FASE I. ADQUISICIÓN DE ELEMENTOS.	69
5.1.1	ADQUISICIÓN DEL PLAGUICIDA A ANALIZAR	69
5.1.2	LIMPIEZA DE MATERIAL	70
5.1.3	ENSAYO PRELIMINAR	71
5.2	FASE II. REALIZACION DE PRUEBAS DE ESTUDIO	73
5.2.1	PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD POR LIXIVIACIÓN (TEST TCLP).	73
5.2.2	EVALUACIONES PRELIMINARES	74
5.2.3	ENSAYO	75

5.2.4	EXTRACTO TCLP	80
5.2.5	EXTRACCIÓN DE LA MUESTRA	81
5.2.6	EXTRACCIÓN DEL SÓLIDO	83
5.2.7	CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA Y RECUPERACIÓN DEL SOLVENTE (ROTOEVAPORADOR)	84
5.2.8	ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	85
5.2.9	CONTROL DE CALIDAD	85
5.2.10	ALMACENAMIENTO Y DISPOSICIÓN DE RESIDUOS.	87
5.3	FASE III. CROMATOGRAFÍA GASEOSA	88
5.3.1	DETERMINACIÓN DE CONDICIONES INICIALES.	88
5.3.1.1	Horno	89
5.3.1.2	Detector FID	90
5.3.1.3	Inyección del Patrón Primario	91
6	ANÁLISIS Y RESULTADOS	93
7	CONCLUSIONES	102
8	RECOMENDACIONES	105
9	BIBLIOGRAFIA	107

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cronología de los plaguicidas _____	28
Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas _____	29
Tabla 3. Clasificación de peligrosidad _____	30
Tabla 4. Características Generales del plaguicida ATTAMIX SB _____	44
Tabla 5. Características fisicoquímicas del Clorpirifos _____	45
Tabla 6. Características de la inyección SPLIT _____	54
Tabla 7. Características de la inyección SPLITLESS _____	55
Tabla 8. Marco legal Internacional _____	62
Tabla 9. Marco legal general _____	64
Tabla 10. Marco legal Nacional específico. _____	65
Tabla 11. Características generales del ATTAMIX SB. _____	69
Tabla 12. Condiciones de la rampa de temperatura del horno _____	90
Tabla 13. Condiciones de trabajo para el detector FID _____	90
Tabla 14. Condiciones de fábrica del patrón primario. _____	91
Tabla 15. Datos de área de pico por ensayo _____	95
Tabla 16. Resumen de datos de concentración final para el análisis del sólido ____	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formula estructural general de los compuestos organofosforados	43
Figura 2. Formula química del Clorpirifos	45
Figura 2. Diagrama de flujo. Método 1311 de la EPA	49
Figura 3. Diagrama sistema cromatografía de gases	51
Figura 4. Diseño de inyector SPLIT	54
Figura 5. Diseño de inyector SPLITLESS	55
Figura 6. Esquema del Detector por Ionización de Llama	60
Figura 7. Esquema metodológico.	1
Figura 8. Procedimiento para la preparación de la mezcla sulfocromica.	71
Figura 9. Superposición de cromatogramas. Prueba TCLP y Sólido	72
Figura 10. Presentación del ATTAMIX SB	74
Figura 11. Procedimiento de preparación de la solución lixiviante.	75
Figura 12. Preparación de la Solución lixiviante.	77
Figura 13. Agitación de las muestras.	77
Figura 14. Filtración por bomba de vacío.	78
Figura 15. Preparación de la unidad de filtración.	79
Figura 16. Filtración en el TCLP.	79
Figura 17. Extracto TCLP.	80
Figura 18. Sólidos totales del proceso.	80
Figura 19. Procedimiento de extracción de la muestra.	82
Figura 20. Procedimiento de extracción del sólido.	83
Figura 21. Aparato rotoevaporador	84
Figura 22. Almacenamiento de viales	85
Figura 23. Limpieza del TCLP	86
Figura 24. Ultrasonido	87
Figura 25. Cromatógrafo de gases	88

Figura 26. Grafica de rampas.	89
Figura 27. Cromatograma del patrón primario.	91
Figura 28. Cromatograma del patrón a condiciones del método.	92
Figura 29. Ampliación del pico correspondiente al clorpirifos para el patrón (T_R . 27.618 min.).	92
Figura 30. Cromatograma Extracto TCLP Prueba 1.	93
Figura 31. Cromatograma sólido Prueba 1.	94
Figura 32. Ampliación del pico de concentración correspondiente al clorpirifos para la prueba sólido (T_R 27.636 min.).	94

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. Métodos EPA de referencia. Medio magnético _____	111
ANEXO 2. Desarrollo y validacion de un metodo instrumental para la determinación de Clorpirifos mediante cromatografía de gases de alta resolución con detección por ionización de llama _____	112
ANEXO 3. Especificaciones del fabricante para el patrón Clorpirifos _____	131
ANEXO 4. Cromatogramas de las pruebas TCLP. _____	134
ANEXO 5. Cromatogramas de las pruebas Sólido _____	144
ANEXO 6. Cromatograma de la prueba blanco. _____	160
ANEXO 7. Manual de procedimientos de lixiviación para la característica de toxicidad – TCLP – para residuos sólidos no volátiles _____	161
ANEXO 8. Manual de procedimientos para cromatografía gaseosa en compuestos organofosforados _____	173
ANEXO 9. Fichas de seguridad para reactivos. (Medio magnético Anexo 1.) ____	221
ANEXO 10. Carta de devolución de residuos. _____	252

GLOSARIO

Agua Grado Reactivo (Tipo II): Agua cuya utilización principal es hacer reactivos, o bien es destinada para su uso en aplicaciones analíticas especiales. Son varios los tipos de agua en base al uso destinado. Estas categorías han sido estandarizadas por organizaciones como el ASTM (American Society for Testing and Materials) y la ACS (American Chemical Society). Tipo II.- Agua producida por un destilador diseñado para producir un destilado que tenga una conductividad final máxima de $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}^1$.

Analito: Componente de la muestra que se desea analizar en cromatografía.

Bradycardia: Descenso del ritmo cardíaco a una frecuencia inferior a 60 ppm (pulsaciones por minuto) en reposo.

Broncorrea: Secreción excesiva y expectoración de moco bronquial

Columna capilar: Es el lugar donde ocurre la separación. Se dice que es el corazón de un cromatógrafo. Los materiales con los cuales generalmente se pueden elaborar las columnas son: cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio ó teflón².

Cromatograma: Representación gráfica de una propiedad físico-química del eluido en función del tiempo o un volumen de elución en el cromatógrafo de gases³.

¹ Diríjase a: www.aqualia.es/web/infantil/glosario.aspx [Citado 6 febrero del 2008]

² Diríjase a: <http://www.redhucyt.oas.org/RLQ/tutoriales/cromatografia/Gas.htm> [Citado 6 febrero del 2008]

³ CABALLERO, López Sandra. Análisis y determinación de la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (hap's) contenidos en el material particulado respirable (pm10) en la localidad de puente aranda de Bogotá en la zona de alta actividad industrial y alto flujo vehicular. Tesis de Grado. Universidad de La Salle. Bogota. 2006.

Detector: En cromatografía gaseosa, es un dispositivo para revelar la presencia de las sustancias eluidas a la salida de la columna cromatográfica, capaz de convertir una propiedad física, no medible directamente, en una señal elaborable y ofrecernos información sobre la naturaleza y magnitud de la propiedad física.

Elución: Es el proceso por el cual un analito se suelta de la fase estacionaria a la que estaba unido. La elución ocurre cuando el analito tiene más afinidad por el eluyente que por la fase gaseosa.

Eluido: Fase móvil que sale de la columna en cromatografía gaseosa.

Especificidad: Capacidad del método para determinar exclusivamente el componente de interés sin afectarse por la presencia de otras sustancias contenidas en la matriz.

Fase Estacionaria: Material inmóvil implicado en el proceso cromatográfico. Las interacciones químicas cruciales del proceso de separación se producen entre la fase estacionaria y los analitos. La fase estacionaria puede ser un sólido, un líquido enlazado a un sólido o radicales químicos enlazados aun sólido.

Fase Móvil: Fluido que arrastra la muestra a través de la columna. Puede ser un líquido, un gas o un fluido supercrítico gas inerte que no interactúa con las moléculas.

Gas de arrastre: Es un gas que transporta los componentes de la muestra, y crea una matriz adecuada para el detector

Impurezas: Son sustancias que producen efectos adversos luego de la aplicación del plaguicida.

Lixiviado: Es el líquido que se ha filtrado a niveles inferiores de un suelo y que ha extraído, disuelto o suspendido materiales. Denominación que se le da a los constituyentes sólidos tras haber sufrido el proceso de lixiviación⁴.

Lixiviación: Esguerrimiento de líquidos a niveles inferiores de un suelo mediante drenaje, arrastrando nutrientes, sales minerales y otros compuestos orgánicos⁵.

Modo de Inyección Split y Splitless: Existen dos formas de inyección de muestra para el cromatógrafo de gases y son: split en la cual se inyecta discontinuamente un volumen, se realiza generalmente para muestras con una alta concentración de analitos y splitless en la cual se inyecta el volumen de la muestra en una sola acción ya que contiene bajas concentraciones de analitos.

Patrón Externo: Muestra con analitos de concentración conocida que no está necesariamente en la misma matriz que la muestra problema, permite construir una curva de calibración para cada componente a cuantificar. Se utilizan para calibrar la respuesta de los instrumentos.

Patrón Secundario: Muestra de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario o de otro secundario.

Pictograma: Símbolo gráfico que transmite un mensaje sin utilizar palabras⁶.

Plaguicidas en desuso: Plaguicidas almacenados que no pueden seguir utilizándose con los fines previstos o con cualquier otro fin, por lo que deben ser eliminados⁷.

⁴ Diríjase a : www.manualdelombricultura.com/glosario/pal/133 [Citado 6 febrero del 2008]

⁵ Ibíd.

⁶ Manual técnico andino para el registro y control de plaguicidas químicos de uso agrícola, 2002.

Residuo o Desecho Peligroso: Es aquel residuo o desecho que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radiactivas puede causar riesgo o daño para la salud humana y el ambiente. Así mismo, se considera residuo o desecho peligroso los envases, empaques y embalajes que hayan estado en contacto con ellos⁸

Reproducibilidad: Garantizar que el método si se repite el analisis en momentos e incluso en laboratorios diferentes ofrezca siempre el mismo resultado.

Rinorrea: Es cualquier tipo de material de apariencia mucosa que sale de la nariz.

Rotoevaporador: Sistema de concentración de muestras liquidas.

Septum o Septa: Tapa con diafragma de silicona situado en una cámara de vaporización instantánea en la cabeza de la columna de cierre hermético que permite la introducción de la aguja de la microjeringa con a muestra.

Solvente: Un líquido capaz de disolver otra sustancia para separar ó retirar contaminantes orgánicos, reciclarlos, destruirlos o analizarlos.

Soporte: La función básica del soporte es la de "mantener" (sostener, retener) la fase estacionaria. Idealmente debería ser un material inerte que "mantiene" la fase estacionaria sobre su superficie como una película delgada⁹.

TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure): Procedimiento para la determinación de la característica de toxicidad por lixiviación.

⁷ FAO. Eliminación de Grandes Cantidades de Plaguicidas en Desuso en los Países en Desarrollo. Colección FAO: Eliminación de Plaguicidas-4. Roma: FAO/PNUMA/OMS, 1996. 1 p.

⁸ Decreto 4741 de 2005. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Art. 3.

⁹ Dirijase a: <http://www.redhucyt.oas.org/RLQ/tutoriales/cromatografia/Gas.htm> [Citado 4 febrero del 2008]

Tiempo de retención: Es el tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra para que el pico del analito alcance el detector en cromatografía gaseosa.

Toxicidad: Es la capacidad inherente de una sustancia para causar efectos nocivos a un organismo vivo.

Vial: Envase de vidrio cuya tapa rosca contiene un séptum para garantizar un sello hermético de la muestra. Tiene capacidad de microlitros y los hay transparentes y de color ámbar.



RESUMEN

En el presente estudio, que hace parte del proyecto de investigación “*Estudio comparativo de las características de toxicidad de residuos de los plaguicidas obsoletos thiodan, attamix y cropthion e.c, mediante la prueba de lixiviación (tclp) y propuesta de destrucción fotocatalítica del thiodan y attamix*”; se determinó la característica de toxicidad del ingrediente activo “Clorpirifos” presente en el plaguicida organofosforado ATTAMIX SB, a través de pruebas realizadas en el laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Universidad de la Salle. Este análisis implicó la realización de la técnica de TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) expuesta en el método 1311 de la EPA y el método 8141b de Cromatografía gaseosa para compuestos organofosforados de la serie SW-846.

La iniciativa del proyecto surge como respuesta a la problemática que se atendía en ese instante en las instalaciones del Instituto Colombiano Agropecuario (ICA), con el almacenamiento de plaguicidas obsoletos y/o en desuso. A lo largo del proyecto fue expedida por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial la Resolución 693 de 2007; que obliga la devolución de envases y productos a su generador, esta situación imposibilitó la adquisición del plaguicida desde las instalaciones del ICA, solicitándolo directamente a la industria productora MINAGRO S.A.

Con el fin de determinar los posibles impactos que el incorrecto almacenamiento de estos productos generaron, se implementó la prueba de toxicidad por lixiviación (TCLP) que implicó montar la técnica, la cual asume escenarios no favorables para la disposición temporal de estos residuos.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Se analizaron diez muestras en el cromatógrafo de gases dando como resultado final que el ingrediente activo del plaguicida no registro pico en los cromatogramas generados a partir de las muestras, por esto, fue necesario determinar el destino del mismo, lo que llevo a analizar la muestra sólida retenida en la filtración, obteniendo como resultado concentraciones que varían desde 2000 a 14000ppm comprobándose la presencia del ingrediente activo en este subproducto del test TCLP.



ABSTRACT

THE PRESENT study, which is part of the investigation project "comparative study about the toxicity characteristics of residues of the obsolete pesticides thiodan, attamix and cropthion e.c, by means of the test (proof) of leaching (tclp) and offer of photo catalytic destruction of the thiodan and attamix "; it was determined the toxicity characteristic of the active ingredient "clorpirifos" present in ATTAMIX SB plaguicide, by tests made in the Universidad de la Salle environmental engineering laboratory. This analysis implied to use the TCLP technique (toxicity Characteristic Leaching Procedure), exposed in the method 1311 of the EPA and also the method 8141b about gas chromatography for organophosphorus compounds of the SW-846 series.

The initiative of the project arises as an answer to the problems presented in the ICA (Instituto Colombiano Agropecuario), with the storage of obsolete or/and in disuse plaguicides. Nevertheless throughout the project , the environmental ministry developed the resolution 693/2007, which forces to return all the packages and products to its generator. This situation disabled the acquisition of the plaguicide from the ICA. Asking for ot directly to the producing industry MINAGRO S.A. . To determinate the possible impacts caused by the storage of this products, the test of leaching toxicity (TCLP) was used, it assumes mismanaged scenarios For the waste disposure.

Ten samples were analyzed in the gas chromatograph, having a s a result, that the active ingredient of the plaguicide didn't register a peak in the chromatograms generated by the samples. For this reason it was necessary to determine the future of the ingredient, what leaded to analyze the solid sample obtained by filtration, having as a result concentrations that vary from 2000 to 14000ppm being proven the presence of the active ingredient in the TCLP test sub product.

INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son sustancias útiles para la agricultura y el hombre pero a la vez producen un impacto ambiental que afecta no solo a las plagas sino a los seres vivos. Aparte de la alta toxicidad, los ingredientes activos contienen otro factor alarmante y es su persistencia en el ambiente mucho tiempo después de su aplicación. Los plaguicidas organofosforados son los insecticidas más utilizados para el control de plagas en los cultivos tanto a nivel internacional como en nuestro país y, junto con los carbamatos y bipiridilos, son los más frecuentemente involucrados en intoxicaciones en todo el mundo.

El clorpirifos es un insecticida de amplio uso en viviendas de tipo campestre (fincas, condominios, etc.) y en agricultura. Dependiendo de la cantidad y duración de la exposición, respirar o ingerir clorpirifos puede producir una variedad de efectos sobre el sistema nervioso, desde dolores de cabeza, visión borrosa, y salivación hasta convulsiones, coma y la muerte. El clorpirifos se ha encontrado en por lo menos 7 de los 1,430 sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU. (EPA). A nivel nacional el clorpirifos no se encuentra regulado por el gobierno, aunque si esta controlado en cuanto a su uso, es decir la importación del producto se encuentra vigilada y aprobada por medio de la resolución 2423 de 2006 para la formulación del Attamix SB.

Este documento describe las metodologías desarrolladas para determinar la característica de toxicidad del ingrediente activo Clorpirifos, divididas en 3 fases: La primera consistió en la adquisición del plaguicida a analizar, el acondicionamiento del material y en la realización de pruebas preliminares que



ayudaron a fortalecer el desarrollo de las siguientes fases, la segunda fase fue la implementación del test TCLP descrito de manera detallada para el análisis de muestras sólidas y finalmente la fase tres donde se realizó el análisis en el cromatógrafo de gases y el estudio de los resultados.

Estos resultados evidenciaron que para el i.a. Clorpirifos, el comportamiento en procesos de lixiviación es nula, es decir no se registro ningún dato de concentración en muestras liquidas. Sin embargo, el estudio demostró que este compuesto se retiene en el suelo, lo que es una problemática desde el punto de vista ambiental ya que presenta contaminación directa en el suelo y la persistencia del Clorpirifos en un suelo donde se aplique con alta frecuencia puede llegar a durar años, afectando la capacidad del suelo de asimilar la sustancia y desequilibrando sus propiedades.



1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Cuantificar el ingrediente activo Clorpirifos presente en el plaguicida organofosforado ATTAMIX SB después del proceso de lixiviación (TCLP) mediante la técnica de cromatografía de gases.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener las muestras para realizar los análisis correspondientes del plaguicida ATTAMIX SB, en el Instituto Colombiano Agropecuario (ICA) Seccional Meta.
- Ajustar e implementar el método **8141A** de la EPA para la identificación de plaguicidas organofosforados, utilizando la técnica de Cromatografía Gaseosa en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Universidad de la Salle.
- Implementar el montaje y ejecutar el ensayo de TCLP a residuos de ATTAMIX SB, en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Universidad de la Salle.
- Generar un Manual de Procedimientos para la implementación de la técnica TCLP método **1311** EPA en plaguicidas organofosforados (ATTAMIX SB).
- Generar un Manual de Procedimientos para plaguicidas organofosforados (ATTAMIX SB) utilizando el análisis de cromatografía de gases método **8141A** EPA.



2 ANTECEDENTES

En Estados Unidos se inició la formulación de métodos para realizar ensayos de extracción y obtener así características de toxicidad. El método de característica de toxicidad – TC (Toxicity Characteristic), fue desarrollado por la EPA, y con el tiempo fue modificado para constituir la prueba TCLP. Esta prueba también la normalizó el DIN-S4 en Alemania. La descripción completa de la técnica se encuentra en el Método 1311 de la referencia SW-846 de la EPA (Ver Anexo 1).

A nivel nacional se han realizado estudios y análisis en plaguicidas organofosforados, dentro de los que cabe mencionar el estudio epidemiológico de exposición a plaguicidas organofosforados y carbamatos en siete departamentos de Colombia 1998 – 2001 realizado por el Instituto Nacional de Salud, la Evaluación del grado de contaminación por pesticidas organoclorados y organofosforados, de la cuenca del río Otun, Departamento de Risaralda mediante cromatografía de gases capilar – ECD y NPD, realizado por el Centro de Investigaciones de la Universidad tecnológica de Pereira y Manejo y Control de hormiga Arriera (*Atta* spp y *Acromyrmex* spp) en sistemas de producción de importancia económica en el Departamento del Choco 2000 – 2002 de la Universidad Tecnológica del Choco.

A partir de las investigaciones realizadas se puede observar que en el país la técnica de TCLP no ha sido muy difundida en el sector industrial, pero a nivel institucional se encontró que el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales - IDEAM - por medio de la resolución 062 de 2007 adopta los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o de los desechos peligrosos en el país; además



existen dos universidades (Universidad de Antioquia y Universidad de los Andes) que cuentan con el equipo. La universidad de los Andes en la Facultad de Ingeniería Ambiental ha realizado diferentes estudios a compuestos volátiles, no volátiles y metales. Se halló una tesis que se titula: **“Análisis de toxicidad de un residuo por medio del método de extracción y lixiviación norma SW-846 método 1310 EPA y 1311 TCLP”** fue realizada con el objetivo de implementar el Procedimiento de extracción (EP), corroborar el método 1311 ya implementado en el laboratorio de Ambiental y ajustarlos para su posterior aplicación. Estos métodos para cumplir con su expectativa se aplicaron a las industrias de: pintura, metalúrgica y la planta de tratamiento de agua residual del Salitre; los resultados obtenidos arrojaron niveles de concentración por debajo de la norma EPA exceptuando el cromo²⁰

Con respecto a los plaguicidas el ICA apoyó dos investigaciones realizadas por estudiantes de la Universidad de la Salle, la primera de ellas, titulada **“Evaluación de Alternativas de Manejo para Eliminación de Plaguicidas Obsoletos Existentes en el ICA: Estudio de Caso Mosquera y Villavicencio.”** (Bogotá, 2006), desarrollada por Natalia Guerrero y Alejandro Duarte la cual sirvió como base en el planteamiento de este proyecto.

La segunda investigación titulada **“Formulación de Alternativas Ambientalmente Apropriadas para la Disposición Final de Plaguicidas en Desuso Incautados por el Estado”**, fue realizada por Juan Helderth Cárdenas. El autor encontró que hay existencias considerables en todo el país de plaguicidas obsoletos, muchos de ellos pertenecientes al grupo de los organofosforados tales como Attamix sb, Chroption e.c, Lorsban, entre otros.

²⁰ BOADA, Noriega Luisa Astrid. Análisis de toxicidad de un residuo por medio del método de extracción y lixiviación norma SW-846 método 1310 EPA y 1311 TCLP. Bogotá 2004. Universidad De Los Andes. Facultad de Ingeniería Ambiental.



3 ENFOQUE CONCEPTUAL

3.1 PLAGUICIDA

Cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera. El término incluye a las sustancias o mezcla de sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de las cosechas para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento o transporte²¹.

3.1.1 CRONOLOGIA DEL DESARROLLO DE LOS PLAGUICIDAS.

Los plaguicidas son el resultado de un proceso industrial de síntesis química, y se han convertido en la forma dominante del combate a las plagas, después de la segunda guerra mundial, gracias al desarrollo de la Industria química y al tipo de agricultura dependiente de estos insumos. La evolución cronológica que han tenido estos compuestos ha variado desde su preparación hasta los efectos producidos por el uso frecuente, como se resume en la Tabla N° 1.

²¹ Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Asociación Nacional de Empresarios de Colombia ANDI. Guías Ambientales para el subsector de plaguicidas. Definición de plaguicida químico de uso agrícola. PQUA. p.20. 2003.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Tabla 1. Cronología de los plaguicidas

Período	Ejemplo	Fuente	Características
1800-1920	Primeros plaguicidas orgánicos, nitrofenoles, clorofenoles, creosota, naftaleno, aceites de petróleo.	Química orgánica, productos derivados de la elaboración de gas de carbón, etc.	Con frecuencia, carecen de especificidad y eran tóxicos para el usuario o para organismos que no eran los destinatarios.
1945-55	Productos orgánicos clorados, DDT, HCCH, ciclodien. clorados.	Síntesis orgánica.	Persistentes, buena selectividad, buenas propiedades agrícolas, buenos resultados en materia de salud pública, resistencia, efectos ecológicos nocivos.
1945-70	Inhibidores de la colinesterasa, compuestos organofosforados, carbamatos.	Síntesis orgánica, buena utilización de las relaciones estructura-actividad.	Menor persistencia, cierta toxicidad para el usuario, algunos problemas ambientales.
1970-85	Piretroides sintéticos, avermectinas, imitaciones de las hormonas juveniles, plaguicidas biológicos.	Perfeccionamiento de las relaciones estructura-actividad, nuevos sistemas de selección de objetivos.	Cierta falta de selectividad, resistencia, costos y persistencia variable.
1985-93	Organismos obtenidos por la ingeniería genética.	Transferencia de genes para plaguicidas biológicos a otros organismos y a plantas y animales beneficiosos. Alteración genética de las plantas para que resistan mejor a los efectos no deseados de los plaguicidas.	Posibles problemas con mutaciones y fugas, perturbación de la ecología microbiológica, monopolio de los productos.

Fuente: Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. Estudio FAO (1995)

La historia del desarrollo y utilización de los plaguicidas es fundamental para entender cómo y por qué han representado una amenaza para el medio ambiente en los sistemas acuáticos, y por qué esta amenaza está disminuyendo en los



países desarrollados, mientras que continúa siendo un problema en muchos países en desarrollo.

3.2 CLASIFICACIÓN

Los plaguicidas o agrotóxicos pueden clasificarse de acuerdo con los siguientes criterios:

Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas

Concentración	Ingrediente activo, Plaguicida técnico, plaguicida formulado.
Organismos que controlan	Insecticidas, Acaricidas, Bactericidas, Rodenticida, Hormiguicida, Avicidas, etc.
Modos de acción	De contacto, Repelentes, De ingestión, Defoliantes, Fumigantes.
Composición química	Organofosforados, Organoclorados, Triazinas, Compuestos de cobre, Piretroides, Organoazufrados, etc.
Presentación de formulaciones	Sólidos, Líquidos y Gaseosos.

Fuente: Los Autores

3.2.1 Clasificación de peligrosidad

Los plaguicidas se dividen en cuatro categorías, de acuerdo con su grado de toxicidad, clasificación elaborada por la FAO y la OMS y avalada por el Ministerio de la Protección Social así:



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Tabla 3. Clasificación de peligrosidad

CATEGORIA	PICTOGRAMA	FRASE DE ADVERTENCIA		DL 50 Aguda			
				Vía oral		Vía cutánea	
				sólido	líquido	sólido	líquido
IA Extremadamente peligroso		Muy toxico		5 o menos	20 o menos	10 o menos	40 o menos
IB Altamente Peligroso		Toxico		5 - 50	20 -200	10-100	40-400
II Moderadamente Peligroso		Nocivo		50 - 500	200 - 2000	100 – 1000	400 – 4000
III Ligeramente Peligroso		Cuidado		Más de 500	Más de 2000	Más de 1000	Más de 4000
IV No representan peligro		Precaución		Más de 2000	Más de 3000		

*mg/Kg. de formulación, sobre ratas.

Fuente: ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LAS SALUD, OMS. International Programme of Chemical Safety. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. Geneva: WHO, 1996-1997.

3.3 FACTORES QUE CONDICIONAN EN FORMA DIRECTA EL DESTINO DE LOS PLAGUICIDAS EN ORDEN DE PRIORIDAD:

1. **Tipo de Suelo:** Influye sobre el equilibrio de absorción de los plaguicidas, debido al papel de las arcillas y la materia orgánica por ser coloidales y tener altas cantidades de intercambio catiónico. La adsorción de plaguicidas para sitios cargados negativamente sobre la arcilla o la materia orgánica puede ocurrir por atracción dipolar-dipolar, puentes de hidrógeno o por enlace iónico. Si los plaguicidas cationicos son retenidos, por lo tanto para suelos con las características anteriores se requiere una mayor cantidad de producto dado que una parte es adsorbida por el suelo quedando inactivo.
2. **Naturaleza del Plaguicida:** La estructura química determina su índice de absorción, influye en la solubilidad o afinidad por la solución del suelo.



Influye la formulación del plaguicida en su persistencia en el suelo, ya que el tipo granular son usualmente más persistentes.

3. **Contenido de humedad:** Para suelos moderadamente ligeros o muy ligeros (arenosos), es más probable que un plaguicida se adsorba cuando los suelos están secos, que húmedos.
4. **pH:** La adsorción es más alta en suelos ácidos, cuando existe variación en la acidez del suelo el plaguicida puede convertirse de un anión cargado negativamente sobre las moléculas no cargadas o planas en cationes cargados positivamente y así incrementar su adsorción, lo cual origina que en suelos en extremo ácidos sean ocupados los sitios de intercambio por cationes hidrogenados, y por lo tanto, la adsorción sea baja debido a la falta de sitios negativos por ocupar.
5. **Temperatura del suelo:** La adsorción de plaguicidas es un proceso exotérmico, pues cuando los enlaces H o iónicos son formados, el calor se libera. Así cuando la temperatura se incrementa, el calor interno puede romper los enlaces y causar la desadsorción de moléculas de plaguicidas, por lo tanto, a altas temperaturas se pueden considerar más moléculas de plaguicidas disponibles en la disolución del suelo²².

3.4 EFECTOS DE LOS PLAGUICIDAS EN LA SALUD HUMANA

Los efectos en la salud humana son provocados por los siguientes medios:

1. Contacto a través de la piel; Manipulación de productos plaguicidas.
2. Inhalación; Respiración de polvo o pulverizaciones.
3. Ingestión; Plaguicidas consumidos como contaminantes en los alimentos o en el agua.

²² ORTIZ, Rutilio. Los plaguicidas en México, 2002. p.2.



Los trabajadores agrícolas están sometidos a especiales riesgos asociados a la inhalación y contacto a través de la piel durante la preparación y aplicación de plaguicidas a los cultivos. No obstante, para la mayoría de la población, un vehículo importante es la ingestión de alimentos contaminados por plaguicidas. La degradación de la calidad del agua por la escorrentía de plaguicidas tiene dos efectos principales en la salud humana. El primero es el consumo de pescado y mariscos contaminados por plaguicidas; este problema puede revestir especial importancia en las economías pesqueras de subsistencia que se encuentran aguas abajo de importantes zonas agrícolas. El segundo es el consumo directo de agua contaminada con plaguicidas²³.

El contacto con pesticidas y su entrada al organismo a través de la piel, la respiración y/o por ingestión se produce por exposición laboral y en el hogar debido a usos y aplicaciones incorrectos, falta de medidas preventivas y de protección, almacenamiento inadecuado, reutilización de envases (comederos de animales, almacenamiento y traslado de agua) y fumigaciones aéreas. Se han detectado residuos de organoclorados y organofosforados en personas donde la única probabilidad de encuentro con pesticidas es por ingestión. Las preparaciones acaricidas o insecticidas, como las lociones piojicidas con lindano utilizadas en humanos, son una vía adicional de contaminación y pueden además potenciar otros agentes nocivos.

Los efectos indeseados producidos dependen del pesticida, la dosis, la vía y el tiempo de exposición. Los efectos agudos (vómitos, diarrea, aborto, cefalea, somnolencia, alteraciones comportamentales, convulsiones, coma, muerte) están asociados a accidentes donde una única dosis alta es suficiente para provocar los efectos que se manifiestan tempranamente. Los crónicos (cánceres, leucemia,

²³ E.D. Ongley. Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. FAO. 1997



necrosis de hígado, malformaciones congénitas, neuropatías periféricas, a veces solo malestar general, cefaleas persistentes, dolores vagos) se deben a exposiciones repetidas y los síntomas o signos aparecen luego de un largo tiempo (hasta años) de contacto con el pesticida, dificultando su detección. Dado que su biotransformación es muy lenta, los pesticidas provocan efectos acumulativos en las personas expuestas²⁴.

3.4.1 Intoxicación por plaguicidas

Todos los años se registran entre un millón y cinco millones de casos de intoxicación por plaguicidas, con numerosos casos de muerte, incluyendo la población infantil²⁵.

"Casi todos los casos de intoxicación se presentan en las zonas rurales de los países en desarrollo, donde la protección suele ser inadecuada o inexistente. Aunque estos países utilizan el 25 % de la producción mundial de plaguicidas, en ellos se da el 99 % de las muertes por intoxicación con estas sustancias", añade el informe.

Los niños corren más riesgos a causa de los plaguicidas porque pueden ser más susceptibles que los adultos o estar más expuestos que éstos, según el informe. El comportamiento de los niños, el juego y el desconocimiento de los peligros, incrementan las posibilidades de entrar en contacto con las sustancias químicas. La malnutrición y la deshidratación aumentan la sensibilidad de los niños a los plaguicidas

²⁴ Bravo Oliveira Silva "Pesticidas, salud y ambiente" Revista científica Posdata

²⁵ "Los niños corren mayores riesgos de intoxicación por plaguicidas" Sala de Prensa FAO. Roma. 2004



El contacto con pesticidas puede afectar a las personas en algunas circunstancias. Si el contacto es con altas dosis de pesticidas puede producirse la muerte; pero dosis bajas con largos períodos de contacto también pueden provocar enfermedades como algunos tipos de cáncer u otras.

Como en el mundo actual todos estamos expuestos diariamente al contacto y a la ingestión de pequeñísimas cantidades de plaguicidas y otros productos artificiales, algunos autores sugieren que las consecuencias para la humanidad, a largo plazo, pueden ser serias.

La intoxicación por plaguicidas puede darse por inhalación, consumo de alimentos o de líquidos, o a través de la piel o de las mucosas. Los síntomas de intoxicación aguda oscilan desde la fatiga, mareos, náusea y vómitos, hasta efectos respiratorios y neurológicos que pueden poner en peligro la vida. El contacto crónico e incluso de bajo nivel con los plaguicidas se ha asociado al cáncer, a defectos de nacimiento y daños del sistema nervioso y del endocrino.

3.4.2 Síntomas y signos del envenenamiento.

Los síntomas del envenenamiento agudo por compuestos organofosforados aparecen durante la exposición a ellos o en las 12 horas siguientes al contacto (casi siempre en las primeras 4 horas). Los síntomas iniciales son dolor de cabeza, náusea y mareos. La inquietud y ansiedad son notorias. El empeoramiento en el estado de envenenamiento se manifiesta por espasmos musculares, debilidad, temblor, incoordinación, vómito, calambres abdominales y diarrea. La hipersecreción es, por lo general, importante: transpiración, salivación, lagrimeo, rinorrea y broncorrea. Puede reportarse visión borrosa y/o pérdida de la visión; la miosis es, a menudo un signo útil para el diagnóstico. La opresión en el



pecho, sibilancias y tos productiva pueden progresar hasta un edema pulmonar franco. La bradicardia puede conducir a un paro cardíaco puede ser sustituida por taquicardia e hipertensión por estimulación nicotínica (ganglio simpático). La psicosis tóxica, manifestada como confusión o comportamiento raro, se ha diagnosticado erróneamente como alcoholismo agudo²⁶.

La absorción repetida de organofosforados en dosis de importancia, pero en cantidades insuficientes para causar un envenenamiento agudo, puede provocar anorexia, debilidad y malestar persistentes.

3.4.3 Los daños a la salud ocasionados por los plaguicidas organofosforados

Los daños a la salud ocasionados por los plaguicidas organofosforados están relacionados con su capacidad para inhibir la actividad de un grupo de enzimas llamadas colinesterasas. Esta inhibición se produce en el tejido nervioso, propiciando una acumulación de acetilcolina endógena, con los consecuentes signos y síntomas, que mimetizan los efectos muscarínicos y nicotínicos de la acetilcolina, así como los que esta enzima produce en el sistema nervioso central. Las intoxicaciones agudas de los compuestos organofosforados semejan el cuadro clínico de los ataques epilépticos²⁷.

Los efectos a largo plazo de estos compuestos son más difíciles de evaluar. En años recientes la investigación se ha trasladado sobre todo al campo epidemiológico. La mayor parte de los estudios están dirigidos a evaluar los efectos neurotóxicos y conductuales que ocasionan este tipo de plaguicidas.

²⁶ "Diagnóstico y tratamiento de los envenenamientos por plaguicidas". EPA. 1995 4 Edición.

²⁷ Ceseña Ortega Javier "El control de los riesgos para la salud generados por los plaguicidas organofosforados en México". 1994



Algunos estudios iniciales, realizados en trabajadores expuestos cotidianamente a plaguicidas organofosforados, sugieren intoxicaciones subclínicas que incrementan el riesgo de desarrollar intoxicación aguda clínica y muerte.

Uno de los posibles efectos de los plaguicidas es la llamada enfermedad de Parkinson. La participación de factores ambientales en la etiología de este padecimiento fue propuesta a raíz del descubrimiento del daño neurológico provocado por la sustancia N-metil, 4-fenil 1,2,3,6-tetrahidro piridina, conocida como MPTP.

Dicho hallazgo proporcionó el primer modelo experimental del mal de Parkinson y estimuló de manera notable la investigación epidemiológica de esta enfermedad. Los resultados de otros estudios sugieren que existe una asociación positiva entre la enfermedad de Parkinson y la exposición a los plaguicidas organofosforados.

Otro posible efecto de los plaguicidas organofosforados es la exacerbación de las enfermedades infecciosas. En efecto, algunas investigaciones realizadas en trabajadores ocupacionalmente expuestos a estos compuestos han encontrado una mayor frecuencia de infecciones del tracto respiratorio.

3.5 EFECTOS ECOLÓGICOS DE LOS PLAGUICIDAS

Los plaguicidas se incluyen en una gran variedad de microcontaminantes orgánicos que tienen efectos ecológicos. Las distintas categorías de plaguicidas tienen diferentes tipos de repercusión en los organismos vivos, por lo que es difícil hacer afirmaciones generales. Aunque los plaguicidas tienen sin duda efectos en la superficie terrestre, el principal medio de daños ecológicos es el agua



contaminada por la escorrentía de los plaguicidas. Los dos mecanismos más importantes son la bioconcentración y la bioampliación²⁸.

Bioconcentración: Se trata del movimiento de un producto químico desde el medio circundante hasta el interior de un organismo. El principal "sumidero" de algunos plaguicidas es el tejido graso ("lípidos"). Algunos plaguicidas, como el DDT, son "lipofílicos", lo que quiere decir que son solubles y se acumulan en el tejido graso, como el tejido comestible de los peces y el tejido graso humano. Otros plaguicidas, como el glifosato, se metabolizan y eliminan a través de las excreciones.

Bioampliación: Con este término se designa la concentración creciente de un producto químico a medida que la energía alimentaría se transforma dentro de la cadena trófica. En la medida en que los organismos pequeños son devorados por los mayores, la concentración de plaguicidas y otros productos químicos se amplía de forma considerable en el tejido y en otros órganos. Pueden observarse concentraciones muy elevadas en los depredadores que se encuentran en el ápice de esa cadena, incluido el ser humano.

Los efectos ecológicos de los plaguicidas (y otros contaminantes orgánicos) son muy variados y están con frecuencia interrelacionados. Se considera que los efectos producidos en los organismos y en el medio ambiente constituyen una advertencia de las posibles repercusiones en la salud humana. Los principales tipos de efectos son los que se enumeran a continuación y varían según el organismo sometido a investigación y el tipo de plaguicida. Los distintos plaguicidas provocan efectos muy diferentes en la vida acuática, por lo que es difícil formular afirmaciones de alcance general. Lo importante es que muchos de estos efectos son crónicos (no letales), pasan con frecuencia desapercibidos al

²⁸ Ongley, E.D "Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos". FAO. Cap. 4. 1997



observador superficial, y sin embargo, tienen consecuencia en toda la cadena trófica. Esos efectos son los siguientes:

- Muerte del organismo.
- Cánceres, tumores y lesiones en peces y animales.
- Inhibición o fracaso reproductivo.
- Supresión del sistema inmunitario.
- Perturbación del sistema endocrino (hormonal).
- Daños celulares y en el ADN.
- Efectos teratogénicos (deformidades físicas, como las que se observan en el pico de algunas aves).
- Problemas de salud en los peces revelados por el bajo coeficiente entre células rojas y blancas, el exceso de mucílago en las escamas y agallas de los peces, etc.
- Efectos intergeneracionales (que sólo se observarán en las generaciones futuras del organismo).
- Otros efectos fisiológicos, como disminución del grosor de la cáscara de los huevos.

Estos efectos no son causados necesariamente ni de forma exclusiva por la exposición a los plaguicidas u otros contaminantes orgánicos, pero pueden estar asociados a una combinación de presiones ambientales, como la eutrofización, y agentes patógenos. Estas presiones asociadas no tienen que ser necesariamente muy fuertes para provocar un efecto sinérgico con los microcontaminantes orgánicos²⁹.

²⁹ Ibid., p. 22.



3.5.1 Efectos sobre el ambiente

Aunque los pesticidas han sido diseñados para ofrecer una alta especificidad de acción, su uso genera innumerables efectos indeseados como la generación de organismos resistentes, la persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos con degradación de la flora y fauna. Al aparecer resistencia en la especie a combatir se requiere el incremento de las cantidades necesarias de pesticida o la sustitución por agentes más tóxicos para lograr controles efectivos³⁰.

Los pesticidas organoclorados son un ejemplo de persistencia ambiental pues permanecen en los suelos sin degradación significativa hasta 30 años después de aplicados. Esa permanencia favorece la incorporación a las cadenas tróficas, la acumulación en los tejidos grasos humanos y animales y la biomagnificación.

La contaminación de los cursos de agua se produce en forma directa por la aplicación de pesticidas en las aguas (arrozales), por lavado de envases o equipos y por descarga de remanentes y residuos. Es igualmente importante la contribución indirecta producida por lixiviación (infiltración) de productos, caída por desniveles y por contaminación de suelos. Las aguas contaminadas expanden el tóxico a la flora y fauna produciendo la muerte de especies, el aumento de la intoxicación humana, la pérdida del curso de agua como recurso utilizable y la probable contaminación de las reservas hídricas (acuíferos). Asimismo, la aplicación sistemática de plaguicidas altera los equilibrios existentes en las cadenas tróficas normales al causar la desaparición o disminución de los enemigos naturales de distintas plagas, de descomponedores de materia orgánica, de incorporadores de nitrógeno y de otras especies vitales para el ambiente como por ejemplo los polinizadores.

³⁰ Bravo Olivera Silva "Pesticidas, salud y ambiente". Revista Científica Posdata



Además de destruir recursos genéticos y farmacológicos conocidos y otros aún no develados, el empobrecimiento de la biodiversidad puede conducir a la proliferación de las especies antagónicas de aquellas extinguidas, provocando nuevos desequilibrios ecológicos y nuevas plagas³¹.

3.6 INSECTICIDAS ORGANOFOFORADOS

Los precursores de los modernos insecticidas organofosforados se sintetizaron por primera vez en Alemania en 1937 y se emplearon como agentes químicos en la Segunda Guerra Mundial.

El primer insecticida organofosforado de uso comercial fue el tetraetilpírofosfato, cuya extrema toxicidad y propensión a hidrolizarse en presencia de humedad condujo al desarrollo de otros compuestos relacionados químicamente, el paration y paraoxón.

Aunque los nuevos compuestos presentaban una mayor estabilidad, incluso en presencia de luz solar, así como una baja volatilidad y una persistencia en el medio ambiente suficiente para permitir su actividad insecticida, todavía tenían excesiva toxicidad y baja selectividad.

Su uso por trabajadores agrícolas acostumbrados a manejar relativamente inocuo el DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano) dio lugar a numerosos accidentes con resultado de muerte.

Los organofosforados utilizados en la actualidad, más de doscientos, son el resultado de investigaciones tendientes a aumentar la selectividad de estos compuestos y permitir un uso más seguro.

³¹ Ibid.



El mecanismo de toxicidad de los insecticidas organofosforados se basa en la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa, responsable de la degradación del neurotransmisor acetilcolina. La inhibición de esta enzima causa la presencia continuada del neurotransmisor en la sinapsis, con la correspondiente estimulación de los receptores postsinápticos y permanencia de la actividad eléctrica.

La interacción de los insecticidas organofosforados con la acetilcolinesterasa se produce en un sustituyente hidroxilo del aminoácido serina, con formación de una versión fosforilada de la enzima, muy estable y prácticamente inactiva. Los sustituyentes del grupo fosfato original del insecticida desempeñan un papel muy importante en la especificidad de la reacción química y en la estabilidad del producto formado.

Es característico de los insecticidas organofosforados la formación de enlaces irreversibles con la enzima, por lo que sólo se recupera el funcionamiento normal del sistema nervioso cuando se ha sintetizado suficiente acetilcolinesterasa para reemplazar a la enzima inactiva (25 -30 días).

Los insecticidas organofosforados no sólo reaccionan irreversiblemente con la acetilcolinesterasa, sino que la enzima fosforilada tiende a experimentar el fenómeno conocido con el nombre de Envejecimiento, provocado por la desalquilación de la enzima desactivada, lo que produce el fortalecimiento del enlace entre el grupo fosfato y el sitio activo de la enzima, dificultando aun mas su reactivación.



La última generación de insecticidas organofosforados se enlaza de forma más reversible con la acetilcolinesterasa, disociándose en mayor grado para restituir a la enzima.

El comportamiento medioambiental de los compuestos organofosforados varía en función de la estructura molecular de cada compuesto concreto. En general, se trata de compuestos poco volátiles, muchos de ellos capaces de experimentar fotólisis directa e indirecta en la atmósfera, hidrolizables y biodegradables. Su solubilidad relativa en agua y lípidos es muy variable así como su tendencia a la adsorción y movilidad en el subsuelo.

La biodegradación de los insecticidas organofosforados en el medio ambiente se produce por mecanismos tanto reductores como oxidantes. En suelos, la biodegradación es más activa a medida que aumenta el contenido en materia orgánica. En suelos pobres en materia orgánica la degradación tiene lugar fundamentalmente por hidrólisis³².

3.6.1 Características Químicas

- Son éteres del ácido fosfórico y sus homólogos.
- La porción fosfato TIO o DITIO de la molécula le imparte polaridad, por ello tiene diferente liposolubilidad, no son bioacumulables.
- Tienen alta presión de vapor.
- Se disipan rápidamente.
- Tienen alta toxicidad.

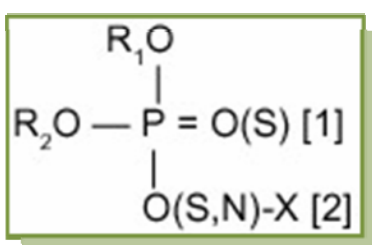
³² Dirijase a: www.dragon.com.mx/Insecticidas.htm [Citado 25 de Agosto del 2007]



- Son inhibidores de la enzima acetilcolinesterasa.
- Algunos producen neurotoxicidad retardada.

La fórmula estructural general de estos compuestos, que se caracterizan por la presencia de (en general) tres funciones éster, es la siguiente:

Figura 1. Formula estructural general de los compuestos organofosforados



Fuente: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (Barcelona)

En la que R_1 y R_2 son radicales alquilo, generalmente metilo o etilo, el grupo X es característico de cada especie química, siendo frecuentemente un radical arilo, y suele contribuir de forma importante a sus propiedades físicas y químicas y biológicas. Contrariamente de los elementos concretos que ocupen determinadas posiciones en la molécula, los organofosforados se pueden dividir en 14 grupos, de los que los más importantes son: fosfatos, con un O en las posiciones [1] y [2]; **O-fosforotioatos** (o **tionatos**), con un S en [1] y un O en [2], **S-fosfortioatos** (o **tiolatos**), con un S en [2] y un O en [1]; **fosforoditioatos** (o **tiolotionatos**), con un S en [1] y en [2]; **fosfonatos**, con R_1 (en lugar de R_1O), O o bien S en [1] y O en [2], y **fosforoamidatos**, con un O en [1] y un N en [2]³³.

³³ Diríjase a: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=51> [Citado el 5 de Febrero del 2008]



3.6.2 Descripción del Plaguicida Attamix SB

El plaguicida ATTAMIX SB es producido por la industria Mercadeo Insumos Agropecuarios LTDA., MINAGRO LTDA, y presenta en su licencia ambiental las siguientes características:

Tabla 4. Características Generales del plaguicida ATTAMIX SB

NOMBRE	ATTAMIX SB
CLASE Y TIPO	Insecticida-hormiguicida, para el control de hormigas cortadoras de los géneros Atta y Acromyrmex en cultivos de frutales, yuca, cítricos, café, pastos, caña de azúcar, palma africana, cacao, arroz, plantas ornamentales y plantaciones forestales. Viene formulado como un Cebo paletizado.
INGREDIENTE ACTIVO (i.a)	Clorpirifos 0.125%
DOSIS	10 gramos/m ² para hormigueros jóvenes (menores de 2 años), cuya área es menor a 4 m ² . 20 gramos/m ² para hormigueros adultos o viejos (mayores a 2 años), cuya área es mayor a 4 m ² .
FORMULADOR Y PAÍS DE ORIGEN	MINAGRO INDUSTRIA QUÍMICA LTDA., Colombia.

Fuente: Resolución 2423 de 2006, MAVDT.

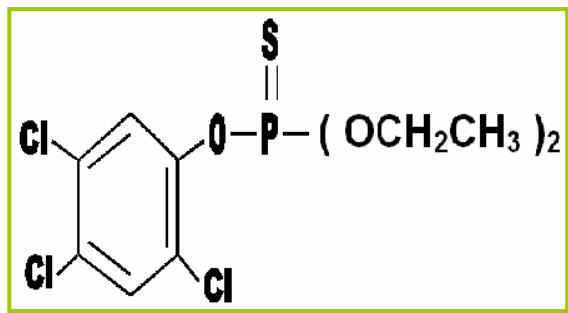
3.6.3 Descripción del Ingrediente Activo Clorpirifos

El clorpirifos o Dursban 23, fue sintetizado por la Dow Chemical Company en 1965, y contiene el núcleo piradita; se prepara por medio de la reacción del clorofosforo kioato de 0,0-dimetilo con 3,5,6-tricloro-2 hidroxipiridina. Es moderadamente persistente y retiene su actividad en el suelo de 2 a 4 meses y es



valiosa contra larvas de mosquitos y de la mosca común, mosca de la raíz de la col, afidos y palomillas del manzano y de invierno en árboles frutales.

Figura 2. Formula química del Clorpirifos



Fuente: [URL:http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_512.htm](http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_512.htm). > [Document on line]. p. 4

El clorpirifos es un insecticida sólido blanco de apariencia cristalina y de aroma fuerte. No es muy soluble en agua, de manera que generalmente se mezcla con líquidos aceitosos antes de aplicarse a cosechas o a animales. También se puede aplicar a cosechas en forma de cápsulas.

El clorpirifos se ha usado ampliamente en viviendas y en agricultura. En el hogar, se usa para controlar cucarachas, pulgas, y termitas; también se usa en ciertos collares de animales domésticos para controlar pulgas y garrapatas. En agricultura, se utiliza para controlar garrapatas en ganado y en forma de rocío para el control de plagas de cosecha³⁴.

Tabla 5. Características fisicoquímicas del Clorpirifos

Nombre Común	Clorpirifos
Nombre IUPAC	Tiofosfato de o,o-dietilo y de o-

³⁴ R. Cremllyn, Plaguicidas modernos y su acción bioquímica. Ed. Limusa Noriega. Pág. 111- 112.



	3,5,6-tricloro-2-piridilo
Formula Empírica	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
Masa Molecular	350.6
Punto de fusión	41-43.5°C
Densidad Relativa	1.398 a 43.5°C
Solubilidad en Agua	Ninguna
Presión de Vapor	Pa a 25°C: 0.0025
Estado físico	Cristales Incoloros

Fuente: Fichas Internacionales de Seguridad Química. Clorpirifos. Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo (España) 1994.

3.7 TCLP (PRUEBA DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD POR LIXIVIACIÓN)

El test de lixiviación Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) fue desarrollado a fines de la década del 80 en los Estados Unidos por la US EPA para cuantificar la extractabilidad desde residuos sólidos, bajo un conjunto de condiciones de laboratorio, de algunos constituyentes peligrosos como metales, compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles y pesticidas.

La aplicación de la técnica es específica para cada tipo de residuo y para cada situación simulada. Aunque la extracción se realiza casi de igual forma en todos los casos, es necesario detectar el tipo de componentes a analizar, dentro de los que se incluyen metales, compuestos orgánicos volátiles y no volátiles, este último está contemplado en los lineamientos de la EPA 1311 referencia SW 846; donde se incluye el procedimiento y calibración del equipo con el fin de evitar pérdidas de las sustancias estudiadas.



La prueba de TCLP³⁵:

- Identifica si el desecho es peligroso y se debe manejar como desecho peligroso.
- Trata de replicar las condiciones de un terraplén municipal para detectar un contaminante (metal o concentración orgánica del compuesto) en el agua que pueda lixiviar del suelo.
- Analiza el lixiviado después de que una solución ácida pasa a través de una muestra del desperdicio

El análisis se determina como TCLP tóxico si la concentración del contaminante es mayor que el estándar señalado para esa sustancia. Si la sustancia falla la prueba de TCLP, se considerara sustancia con características peligrosas³⁶. En el test TCLP se asumen los siguientes escenarios para el sitio de disposición y manejo de los residuos:

- Mal manejo: ubicación de sitios sin impermeabilización de fondo sobre zona no saturada y acuífero
- Co-disposición de residuos: disposición de residuos industriales y domésticos en el mismo sitio.
- Percolación de lixiviados en régimen estable
- Transporte de contaminantes y atenuación natural
- Explotación de pozo para agua potable aguas abajo del sitio de disposición del residuo en estudio.

³⁵ Dirijase a: <http://www.recyclecddebris.com/rCDd/Handbook/Espanol/Chapter07D3.aspx> [Citado 20 de enero de 2008]

³⁶ Dirijase a: <http://www.recyclecddebris.com/rCDd/Handbook/Espanol/Chapter07D3.aspx> [Citado 20 de enero del 2008]



El TCLP emplea fluidos que simulan los ácidos orgánicos (buffer de acetato) que deberían formarse por la descomposición de residuos domésticos en un relleno sanitario.

El TCLP por su diseño sólo predice emisiones por una sola ruta de contaminación, el agua subterránea. Además, al asumir un escenario de mal manejo y co-disposición, simula un alto grado de agresividad que no se da en los casos de mono disposición ni en los casos de inexistencias de recursos hídricos subterráneos³⁷.

A continuación se muestra un esquema general del procedimiento de la técnica de lixiviación para muestras sólidas, líquidas y multifase:

³⁷ Dirijase a: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/peru/chires020.pdf> [Citado 3 febrero del 2008]

The diagram is a complex flowchart with the following components and connections:

- Start Node:** An orange oval with a dotted pattern at the top center.
- Process Node 1:** A green rectangle below the start node.
- Decision Node 1:** A blue diamond below the first process node.
- Branch 1 (Left):** A green rectangle leading to a red circle (End Node).
- Branch 1 (Right):** A green rectangle leading to a red circle (End Node).
- Branch 1 (Down):** A green rectangle leading to a second decision node.
- Branch 2 (Left):** A green rectangle leading to a green rectangle, which then leads to a green rectangle.
- Branch 2 (Right):** A green rectangle leading to a green rectangle, which then leads to a green rectangle.
- Branch 2 (Down):** A green rectangle leading to a green rectangle, which then leads to a green rectangle.
- Branch 3 (Left):** A green rectangle leading to a green rectangle, which then leads to a green rectangle.
- Branch 3 (Right):** A green rectangle leading to a green rectangle, which then leads to a green rectangle.
- Branch 3 (Down):** A green rectangle leading to a green rectangle, which then leads to a green rectangle.
- End Node:** An orange oval with a dotted pattern at the bottom center.

A large black letter 'S' is located in the bottom right corner of the image.

Separar
de la fa
un filtr
vidrio de



3.8 CROMATOGRAFÍA GASEOSA

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una fija y otra móvil. En cromatografía gaseosa, la fase móvil es un gas que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija. Esta fase fija puede ser un sólido poroso (cromatografía gas-sólido o CGS), o bien una película líquida delgada que recubre un sólido particulado o las paredes de la columna (cromatografía gas-líquido o CGL). El cilindro de gas contiene un gas transportador como hidrogeno, helio o nitrógeno, que es continuamente arrastrado a través de la columna cromatográfica a una temperatura y flujo determinados. Se inyecta una pequeña muestra para análisis, usualmente con una jeringa, por el puerto de la muestra donde es evaporada instantáneamente para pasar sus componentes al estado gaseoso. La corriente del gas transportador que fluye constantemente transporta los constituyentes gaseosos a través de la columna cromatográfica. Los gases viajan a diferentes velocidades, de modo que emergen de la columna a diferentes momentos. Su presencia en el gas transportador que sale es detectada por medios físicos o químicos, y la respuesta del detector pasa al dispositivo de registro, quizá después de una integración electrónica³⁸.

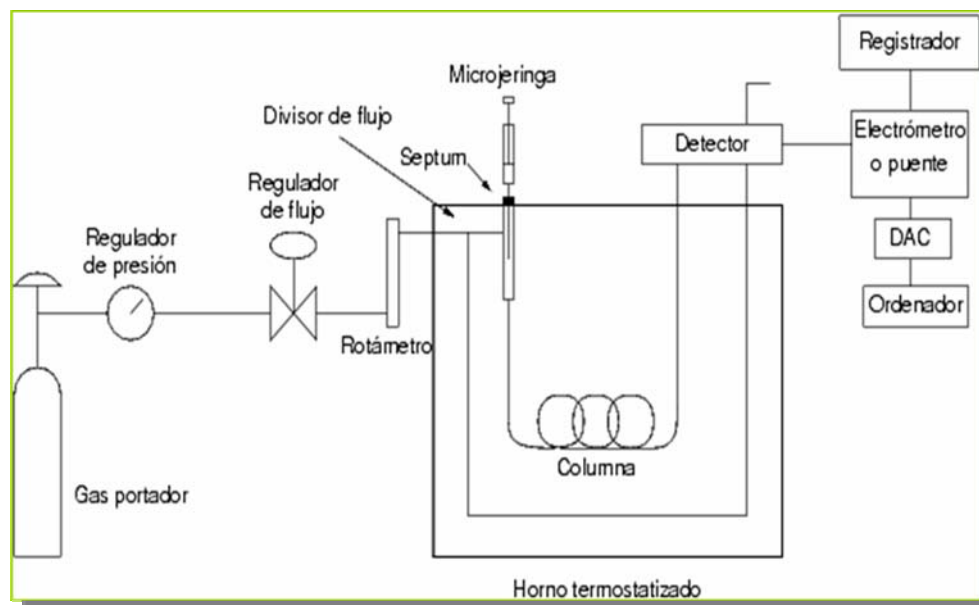
3.8.1 Constituyentes básicos de un sistema cromatográfico

Un sistema cromatográfico se compone de los siguientes elementos; gas de arrastre, control de flujo, inyección, columna y detector los cuales se detallan a continuación.

³⁸ Sawyer Clair, McCarty Perry y Parkin Gene, Química para Ingeniería Ambiental , Ed. Mc Graw Hill, 2001



Figura 3. Diagrama sistema cromatografía de gases



Fuente: http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_de_gases [Citada el 8 de febrero de 2008]

3.8.1.1 Gas de arrastre

La función principal del gas "carrier" es transportar la muestra a través de la columna. Es la fase móvil, debe ser inerte en las condiciones usadas y no debe interaccionar químicamente con la muestra. Una segunda función es actuar como una matriz conveniente en el detector para la medida de los componentes en la mezcla.

La selección del gas "carrier" (portador) y su selección dependerá fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases mas utilizados son N_2 , H_2 , He o Ar. El H_2 tiene la menor viscosidad de todos, lo que significa que su uso es ventajoso en columnas capilares largas en las cuales se requiere flujos relativamente altos. La curva de van Deemter, que relaciona la altura de plato



teórico de la columna con la velocidad de flujo linear de la fase móvil, a partir de la cual la eficiencia de la columna puede ser optimizada³⁹.

3.8.1.2 Control de flujo y su medida

Para el análisis cualitativo de mezclas es esencial tener una velocidad de flujo constante y reproducible de forma que los tiempos de retención también sean reproducibles. La comparación de los tiempos de retención es la técnica mas rápida y sencilla para la identificación de componentes. Se debe tener en cuenta de que 2 o más compuestos pueden presentar el mismo tiempo de retención, pero ningún componente puede presentar 2 tiempos de retención diferentes en las mismas condiciones instrumentales. Por lo tanto, el tiempo de retención es una característica de cada soluto, pero no único. Obviamente un buen control de flujo es esencial para este método de identificación.

3.8.1.3 Sistemas de control de flujo

El primer sistema de control de flujo esta representado por los reguladores de dos etapas conectados a los cilindros de gas "carrier", necesarios para reducir la presión del cilindro desde aprox. 2500 psi a un nivel de 20-60 psi.

Para cromatografía gaseosa en la que se utilizan rampas de temperatura, aun cuando la presión de entrada de la fase móvil es constante, la velocidad de flujo disminuirá a medida de que la temperatura de la columna aumenta. Esta disminución de la velocidad de flujo es debida al aumento de la viscosidad del gas "carrier" a temperaturas elevadas. En todos los cromatógrafos de temperatura

³⁹ Dirijase a: http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_de_gases [Citado el 15 de octubre de 2007]



programada, se debe utilizar un controlador diferencial de flujo que asegure una velocidad de flujo constante⁴⁰

3.8.1.4 Sistemas de Inyección

La muestra a ser analizada por cromatografía gaseosa puede ser de diferente naturaleza: gases, líquidos y sólidos. En consecuencia, el sistema de inyección debe contemplar estas características y permitir que la muestra sea introducida al cromatógrafo en forma rápida y cuantitativa. Para cada caso, se requiere de diferentes tipos y tamaños de columnas y por lo tanto se dispone de diferentes sistemas de inyección. Para los fines de esta discusión, se considerarán sólo columnas capilares y el sistema de inyección más frecuente, que involucra la aplicación de un divisor (sistema split) de flujo, o la eliminación del mismo (sistema splitless).

Mientras que la inyección de la muestra en columnas empacadas normalmente no presenta problemas, una forma de introducir una cantidad pequeña y definida de muestra en una columna capilar, consiste en utilizar el sistema "split", es decir que sólo una cierta cantidad de la muestra inyectada llega a la columna. Dado que el sistema de "split-injection" puede provocar discriminación de los componentes de mayor punto de ebullición, no siempre puede ser utilizado con fines cuantitativos.

En todos los casos se debe considerar previamente el uso de jeringas apropiadas. El material de la aguja es acero inoxidable, al igual que el émbolo, mientras que el cuerpo de la jeringa es de vidrio borosilicatado. Un criterio útil en la selección de jeringas, consiste en utilizar jeringas cuyo volumen total sea al menos dos veces mayor que el volumen a ser inyectado. En todos los casos y aplicaciones, la

⁴⁰ Ibid.



jeringa y sus partes deben ser cuidadosamente limpiadas y enjuagadas con solventes apropiados entre inyecciones⁴¹.

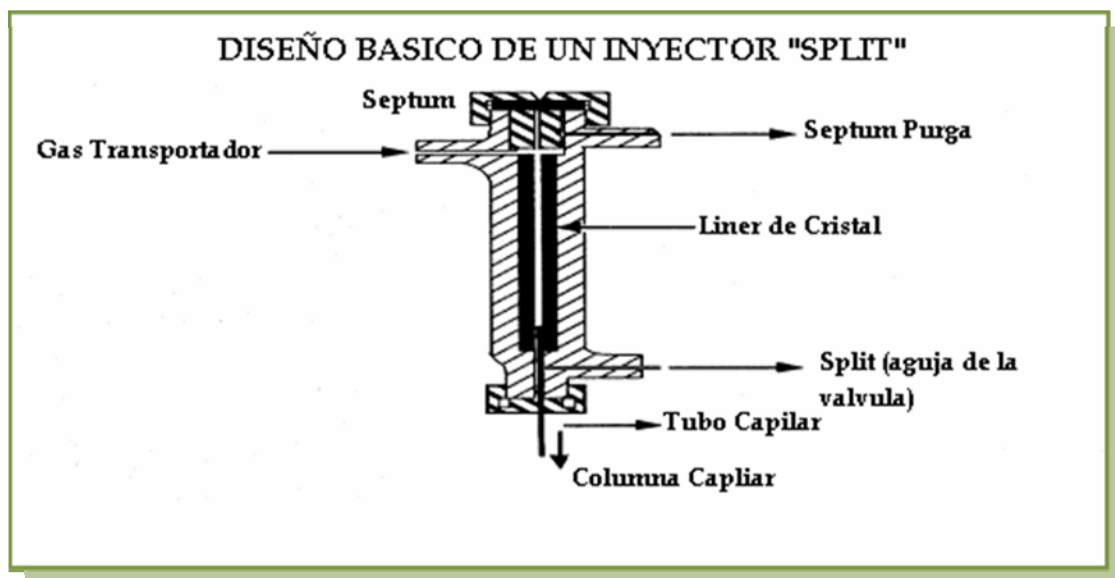
▪ MODALIDAD SPLIT

Tabla 6. Características de la inyección SPLIT

CARACTERÍSTICAS
La muestra se vaporiza en un inyector a alta temperatura
La muestra vaporizada se divide (split) por lo que sólo una parte conocida de la muestra entra a la columna de separación
La relación normal de split utilizada está entre 10:1 a 200:1
El operador regula fácilmente la relación de split abriendo o cerrando una válvula y controlando los valores de flujo

Fuente: <http://mail.fq.edu.uy/~planta/pdf/FarmacognosiaPE80/GC.doc>

Figura 4. Diseño de inyector SPLIT



Fuente: <http://mail.fq.edu.uy/~planta/pdf/FarmacognosiaPE80/GC.doc>

⁴¹Dirijase: http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Cromatograf%C3%ADa_de_gases&oldid=3005331 [Citado el 15 de octubre de 2007]



▪ MODALIDAD SPLITLESS

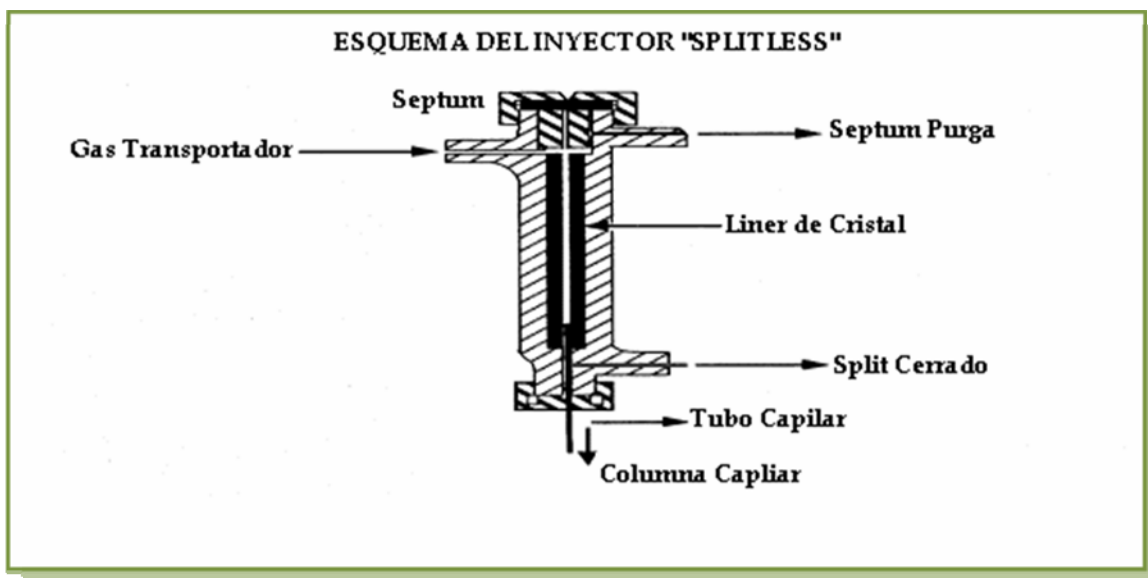
Otra forma de inyectar la muestra para columnas capilares es la técnica de "splitless injection", la cual es particularmente útil para muestras muy diluidas, dado que en este caso el sistema concentra la muestra en la entrada de la columna.

Tabla 7. Características de la inyección SPLITLESS

CARACTERÍSTICAS Y PASOS A SEGUIR
Se inserta en el inyector la jeringa y se aguarda alrededor de 5 segundos
Se cierra la válvula de split (requiere purga de septa)
Se inyectan entre 1 a 3 mL en la columna fría
Se abre la válvula del split luego de 45 segundos para purgar el inyector (flujo 30-50 ml/min)
Iniciar programa de temperatura de la columna (horno)

Fuente: <http://mail.fq.edu.uy/~planta/pdf/FarmacognosiaPE80/GC.doc>

Figura 5. Diseño de inyector SPLITLESS



Fuente: <http://mail.fq.edu.uy/~planta/pdf/FarmacognosiaPE80/GC.doc>



Las columnas empacadas contienen la fase estacionaria sobre un soporte inerte, normalmente tierra de diatomeas, y esta completamente llena. Las columnas abiertas, en cambio, se caracterizan por un espacio abierto en el centro. Pueden contener un material de soporte (SCOT, support-coated-open tubular columns) o tener directamente cubierta la pared con la fase estacionaria (WCOT, wall coated-open tubular columns). La mayor parte del trabajo en cromatografía gaseosa actualmente se realiza utilizando columnas de tipo WCOT.

3.8.1.5 Columna

Después de inyectada y vaporizada, la muestra ingresa en la columna cromatográfica, donde es efectuada la separación.

En la selección de una fase estacionaria se pueden seguir algunos o todos de los siguientes *criterios*⁴²:

Información previa acerca de la separación requerida: Las referencias en la literatura y las notas de aplicación son fuente de este tipo de información. Si se encuentran otras columnas disponibles en el laboratorio, evaluar los resultados al utilizarlas.

Selectividad: Determinar el tipo de interacción potencial entre el compuesto y la fase estacionaria (dispersión, dipolar, enlaces de hidrógeno). Si los compuestos tienen diferentes dipolos o pueden formar puentes de hidrógeno, considerar una fase estacionaria selectiva con esas características.

⁴² Ibid.



Límites de temperatura: Compuestos con altos puntos de ebullición o pesos moleculares elevados requieren altas temperaturas de columna para evitar tiempos de retención extremadamente largos. Los límites de temperatura menores para las fases estacionarias polares, restringen su uso a compuestos con bajo o medio punto de ebullición (como aproximación a su volatilidad).

Tiempo de análisis: Algunas fases estacionarias dan separaciones satisfactorias en menos tiempo de corrida.

Sangrado: En general, las fases estacionarias no polares tienen menos sangrado. Compuestos con elevados PE ó PM eluyen en zonas de alta temperatura donde el sangrado de la columna es mas severo. Fases estacionarias no polares no sólo tienen menos sangrado, sino que además el máximo de sangrado ocurre a mayores temperaturas.

Detectores selectivos: Se deben evitar las fases estacionarias que contengan especies o grupos funcionales que generen una fuerte respuesta a un detector selectivo (ej. cianopropil con NPD). En este caso usualmente ocurren derivas extremas de la línea de base y elevado ruido.

Versatilidad: Para análisis múltiples, se pueden requerir diferentes fases estacionarias para obtener una óptima separación. En algunos casos, diferentes análisis pueden ser realizados con una sola fase estacionaria sacrificando calidad en la respuesta y obteniendo resultados aceptables. Esta práctica reduce el número de columnas necesarias, lo que reduce la complejidad de su manejo y el costo.



3.8.1.6 Detectores

El detector es un dispositivo que indica y cuantifica los componentes separados por la columna. Un gran número de detectores han sido descritos y usados en CG. Existen, sin embargo, algunas características básicas comunes para describir su desempeño⁴³.

Selectividad: Algunos detectores presentan respuestas para cualquier sustancia diferente del gas de arrastre que pasa por este. Estos son los llamados detectores universales. Por otro lado, existen detectores que sólo responden a compuestos que contengan un determinado elemento químico en su estructura, que son los detectores específicos. Entre estos dos extremos, algunos detectores responden a ciertas clases de compuestos (detectores selectivos).

Ruido: Son los desvíos y oscilaciones en la línea de base (señal del detector cuando sólo pasa el gas de arrastre). Puede ser causado por problemas electrónicos, impurezas y suciedades en los gases y en el detector, etc. Por mejor que sea el funcionamiento del sistema, siempre existe ruido.

Tipo de Respuesta: Algunos detectores presentan una señal que es proporcional a la concentración del soluto en el gas de arrastre; en otros, la señal es proporcional a la fracción de masa del soluto que entra en el detector. Esto depende del mecanismo de funcionamiento de cada detector.

Cantidad Mínima Detectable (CMD): Es la cantidad de muestra mínima para generar una señal dos veces más intensa que el ruido. Es una característica intrínseca del detector. Cuanto menor la CMD, más sensible es el detector.

⁴³Diríjase a: http://chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/cgced_1.htm [Citado el 5 de febrero de 2008]



Sensibilidad: Medida de la efectividad de un detector para convertir la muestra en una señal eléctrica medible.

Factor de Respuesta: Es la intensidad de señal generada por una determinada masa de soluto, que depende del detector y del compuesto estudiado. Puede visualizarse como la inclinación de la recta que correlaciona la señal con la masa de un soluto (curva de calibración). Cuanto mayor es el factor de respuesta, más confiable el análisis cuantitativo.

Rango Lineal Dinámico: Es la razón entre la menor y la mayor masa entre las cuales el factor de respuesta de un detector para un soluto es constante, esto es, donde la curva de calibración es lineal.

▪ DETECTOR POR IONIZACIÓN EN LLAMA (FID)

Durante la quema de un compuesto orgánico, son formados varios iones y como consecuencia, la flama resultante se hace conductora de electricidad. El funcionamiento del FID está basado en este fenómeno. El gas de arrastre saliendo de la columna cromatográfica es mezclado con H_2 y quemado con aire u O_2 . La flama resultante se queda contenida entre dos electrodos, polarizados por un voltaje constante (Figura 5). Como la flama de H_2 forma pocos iones, este es un pésimo conductor eléctrico y casi ninguna corriente pasa entre los electrodos. Al eluir un compuesto orgánico, este es quemado y son formados iones en la flama, que pasa a conducir corriente eléctrica. La corriente eléctrica resultante, del orden de pA, es amplificada y constituye la señal cromatográfica⁴⁴.

⁴⁴ Dirijase a: http://www.chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/edpief_3/edpief_3.htm [Citdo 5 febrero del 2008]

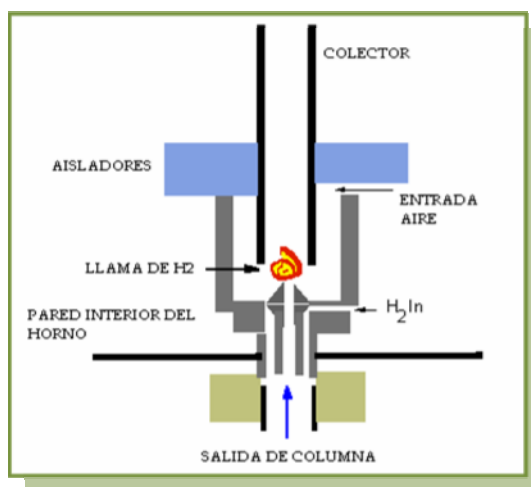


Casi todos los compuestos orgánicos pueden ser detectados por el FID. Apenas sustancias no inflamables (CCl_4 , H_2O) o algunas pocas que no forman iones en la flama (HCOOH) no dan señal. Así, este es un detector prácticamente universal. De una manera general, cuando el compuesto tiene enlaces C-H, mayor es su respuesta (mayor sensibilidad). Probablemente es el detector más usado en CG.

Los detectores mas usados pertenecen a la categoría de ionización. El principio aplicado consiste en la medida de los cambios de conductividad eléctrica causados por cambios en las corrientes de iones generados en la llama del detector.

El FID es el detector más utilizado, ya que cumple con todos los requerimientos de un buen detector para cromatografía gaseosa: alta sensibilidad, muy buena estabilidad, respuesta rápida (1 msec), bajo volumen muerto (1 mL) y amplia respuesta linear.

Figura 6. Esquema del Detector por Ionización de Llama



Fuente: <http://mail.fq.edu.uy/~planta/pdf/FarmacognosiaPE80/GC.doc>



Características generales del detector de ionización de llama (FID):

- Muy sensible, cantidad mínima detectable 10-11g (aprox. 50 ppb).
- Aplicable solamente al análisis de compuestos orgánicos.
- Destructivo.
- Muy buena linealidad.
- Muy buena estabilidad (poco afectada por cambios de flujo o temperatura).
- Límite de temperatura 400 °C.
- Gas carrier H₂, He, N₂ (los gases deben ser de alta pureza).



4 MARCO NORMATIVO

La normatividad que se describe a continuación se clasificó en 3 categorías; Marco legal internacional, Marco Legal Nacional y Marco Legal Nacional Específico:

4.1 Marco Legal Internacional

Este marco contiene convenios internacionales los cuales tienen como propósito establecer compromisos para el manejo de productos químicos

Tabla 8. Marco legal Internacional

NORMA	DESCRIPCIÓN
Convenio de Basilea	Se crea con el fin de realizar un manejo ambientalmente racional de desechos peligrosos. Igualmente establece requisitos para movimientos transfronterizos de residuos peligrosos. Colombia ratificó el convenio mediante la ley 253 de 1996 y el Decreto 4741 de 2005. Es necesario para realizar proyectos de disposición final de desechos peligrosos fuera del país.
Convenio de Estocolmo	Firmado el 23 de mayo de 2001 en Estocolmo, Suecia. Se centra en la reducción y eliminación de 12 Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), nueve plaguicidas (DDT, Aldrin, Clordano, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Hexaclorobenceno que también fue utilizado en la industria (HCB), Mirex, Toxafeno). y tres



	productos químicos industriales (Bifenilos Policlorados, Dioxinas y Furanos) y subproductos. Es necesario en el estudio debido a las características de los plaguicidas en desuso encontrados en el país, además de la inclusión de sustancias como las dioxinas en la producción no intencional de COPs.
Convenio de Rotterdam	Promueve acciones que permiten fortalecer la capacidad nacional para el manejo de los productos químicos, mediante la transferencia de tecnologías y la prestación de asistencia financiera y técnica. Con éstas actividades se impiden las importaciones no deseadas y se logra evitar futuras acumulaciones de plaguicidas en desuso. Incluye 22 plaguicidas y ciertas formulaciones de otros. Colombia se encuentra en el proceso que permite la ratificación del convenio.
Código Internacional de Conducta para la Utilización y Distribución de Plaguicidas	La última versión modificada de 2002 trabaja el concepto de ciclo de vida del plaguicida. Es de carácter voluntario y establece los procedimientos que se deben seguir para el manejo y distribución de plaguicidas a fin de disminuir los riesgos a la salud y el medio ambiente.

Fuente: Legislación Internacional

4.2 Marco Legal Nacional General

En esta categoría se enuncian las leyes generales para la protección y conservación del medio ambiente en el territorio nacional: acciones para la



protección ambiental en el país a través del control de impactos ambientales producidos por los plaguicidas.

Tabla 9. Marco legal general

NORMA	DESCRIPCIÓN
Ley 9 de 1979	Código Sanitario Nacional
Decreto – Ley 2811 de 1974	Código de los Recursos Naturales Renovables y Protección del Medio Ambiente.
Constitución Política Nacional de 1991	Conjunto de derechos y deberes del estado, los Organismos, las Instituciones y los Particulares, en materia ambiental dentro de los principios del desarrollo humano sostenible
Ley 55 de 1993	Seguridad de la utilización de productos químicos en el trabajo.
Ley 99 de 1993	Creación del Ministerio del Medio Ambiente y el SINA.
Decreto – Ley 2850 de 1995	El Ministerio de Agricultura y desarrollo Rural por intermedio del ICA, deberá desarrollar las políticas de protección sanitaria, producción y productividad agropecuarias del país. Coordinará acciones con los Ministerios de Salud y Medio Ambiente

Fuente: Legislación Colombiana.

4.3 Marco Legal Nacional Específico

La base normativa específica para plaguicidas constituye una parte fundamental en las leyes ambientales del país, ya que estas regulaciones deben ser tenidas en cuenta tanto por los fabricantes como por el consumidor para crear un compromiso con la conservación del medio ambiente.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Tabla 10. Marco legal Nacional específico.

NORMA	DESCRIPCIÓN
Decreto 2811 de 1974	Por el cual se establecen las medidas de protección personal en el uso y manejo de plaguicidas
Decreto 775 de 1990	Uso y manejo de plaguicidas
Decreto 1843 de 1991 del Ministerio de Salud	Por el cual se reglamentan parcialmente los títulos III, V, VI, VII y XI de la Ley 09 de 1979, sobre Uso y Manejo de Plaguicidas
Resolución 3079 de 1995 del Instituto Colombiano Agropecuario (ICA)	Por la cual se dictan disposiciones sobre la industria, comercio y aplicación de bioinsumos y productos afines, de abonos, fertilizantes, enmiendas, acondicionadores de suelo y productos afines, plaguicidas químicos, reguladores fisiológicos, coadyuvantes de uso agrícola y productos afines.
Resolución 1068 de 1996 del Instituto Colombiano Agropecuario	Manual Técnico en Materia de Aplicaciones de Insumos Agrícolas
Decisión 436 de 1998 de la Comisión de la Comunidad Andina	Norma Andina para el Registro y Control de PQUA
Ley 430 de 1998	Por la cual se dictan normas prohibitivas en materia ambiental, referentes a desechos peligrosos.
Resolución 0970 de 2001 del Ministerio del Medio Ambiente	Por la cual se establecen los requisitos, condiciones y los límites máximos permisibles de emisión, bajo los cuales se debe realizar la eliminación de plásticos contaminados con plaguicidas en hornos de producción de clínker de plantas cementeras
Decreto 1609 de 2002 del Ministerio de Transporte	Reglamenta el manejo y transporte terrestre automotor de mercancías peligrosas por carretera
Resolución 630 de la Secretaría General de la Comunidad Andina de 2002	Adopta el Manual Técnico para el Registro y Control de PQUA
Decreto 0502 de 2003	El Gobierno Nacional reglamenta la



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

	Norma Andina para el Registro y Control de PQUA
Decreto 1180 de 2003	El Gobierno Nacional reglamenta las competencias del Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial y dispone que la importación de plaguicidas se ajustará al procedimiento señalado en la Decisión Andina 436 del Acuerdo de Cartagena
Resolución 0662 de 2003 de Minambiente	El Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial establece el procedimiento para la expedición del dictamen ambiental al que alude la Norma Andina para el Registro y Control de Plaguicidas Químicos de Uso Agrícola
Resolución 0770 de 2003 del ICA	Se dictan disposiciones sobre el Registro y Control de PQUA
Decreto 4741 de 2005 de MAVDT	Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral.
Resolución 2423 de 2006	Por la cual se otorga una licencia ambiental para la importación del ingrediente activo grado técnico CLORPIRIFOS para formular localmente el producto ATTAMIX SB, y se toman otras determinaciones.
Resolución 0693 de 2007 de MAVDT	Por la cual se establecen criterios y requisitos que deben ser considerados para los Planes de Gestión de Devolución de Productos Posconsumo de Plaguicidas.

Fuente: Legislación Colombiana.



5 METODOLOGÍA

El desarrollo de la metodología se describe de manera general en la figura 6, la cual se divide en 3 fases:

1. Iniciación del proyecto adquiriendo el plaguicida a analizar y los materiales requeridos para su desarrollo.
2. Ajuste e implementación del procedimiento del método TCLP a condiciones del plaguicida Attamix SB.
3. Procedimiento de cromatografía gaseosa con características especiales para la determinación del ingrediente activo Clorpirifos.

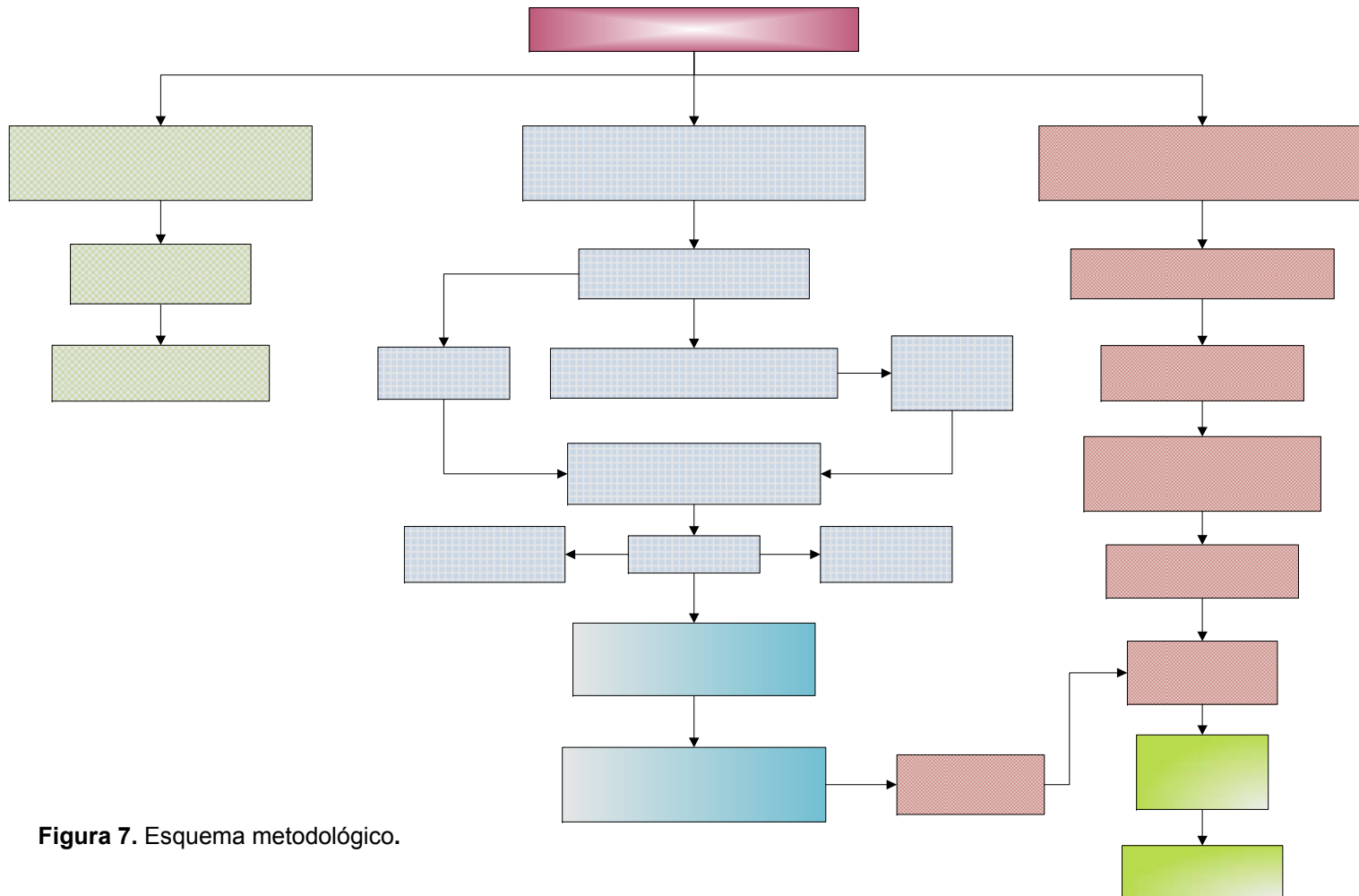


Figura 7. Esquema metodológico.

1. Adquisición del plaguicida ATTAMIX SB.



5.1 FASE I. ADQUISICIÓN DE ELEMENTOS.

5.1.1 Adquisición del plaguicida a analizar

El plaguicida a analizar fue escogido del inventario efectuado en la tesis “Evaluación de Alternativas de Manejo para Eliminación de Plaguicidas Obsoletos Existentes en el ICA: Estudio de Caso Mosquera y Villavicencio.” de incautaciones realizadas por el Instituto Colombiano Agropecuario (ICA) tomando como parámetro las cantidades a disposición (41.5 Kg. – Seccional Meta) para realizar los análisis.

Debido a la resolución 693 de 2007 “Por la cual se establecen criterios y requisitos que deben ser considerados para los Planes de Gestión de Devolución de Productos Posconsumo de Plaguicidas”; no fue posible obtener el plaguicida por medio del ICA, lo que originó la adquisición desde la casa comercial Minagro S.A. El plaguicida fue entregado en presentación comercial, 24 bolsas de 500 gr para la realización total de la investigación.

▪ Características del plaguicida ATTAMIX SB

Para la correcta manipulación del plaguicida durante la realización de las pruebas fue necesario conocer sus características fisicoquímicas, las cuales se presentan a continuación:

Tabla 11. Características generales del ATTAMIX SB.

1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO	Marca Comercial	ATTAMIX SB
	Nombre químico común	Clorpirifos
	Sinónimos	0,0-dietil-0-(3,5,6tricloro-2-piridinil) ester del acido fosforotioico
	Grupo químico	Organofosforado
	Formula Molecular	$C_9H_{11}C_9NO_3PS$



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO “CLORPIRIFOS” EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

	Peso Molecular	350.62 g/ mol
	Uso	Insecticida – Hormiguicida
2. COMPOSICIÓN	Componente 1	Clorpirifos
	# CAS	2921-88-2
	%P/P	0.12
	Componente 2	Inertes
	% P/P	99.88
3. PROPIEDADES FÍSICAS	Apariencia y color	Sólido granulado Color Marrón
	Punto de ebullición	105 °C
	Punto de Fusión	41 a 42 °C
	Solubilidad en agua	2 mg/L a 25 °C
	Vapor de presión	0.0000180 mm Hg @ 25 °C
	Gravedad especifica	1.2 aproximadamente a 25 °C
	Vapor de densidad	No aplica
	% de Volatilidad (por vol)	No aplica
	Coef. De participación	No aplica
	pH	5.5

Fuente: Etiqueta del producto formulado ATTAMIX SB

5.1.2 Limpieza de material

La limpieza del material es necesaria para remover cualquier rastro de sustancias que puedan contaminar las muestras a analizar.

Primero se realiza un lavado general con agua y jabón, se deja secar al ambiente y se utiliza una mezcla sulfocrómica seguido de un enjuague con agua desionizada³⁵.

- **Preparación de la mezcla sulfocrómica**

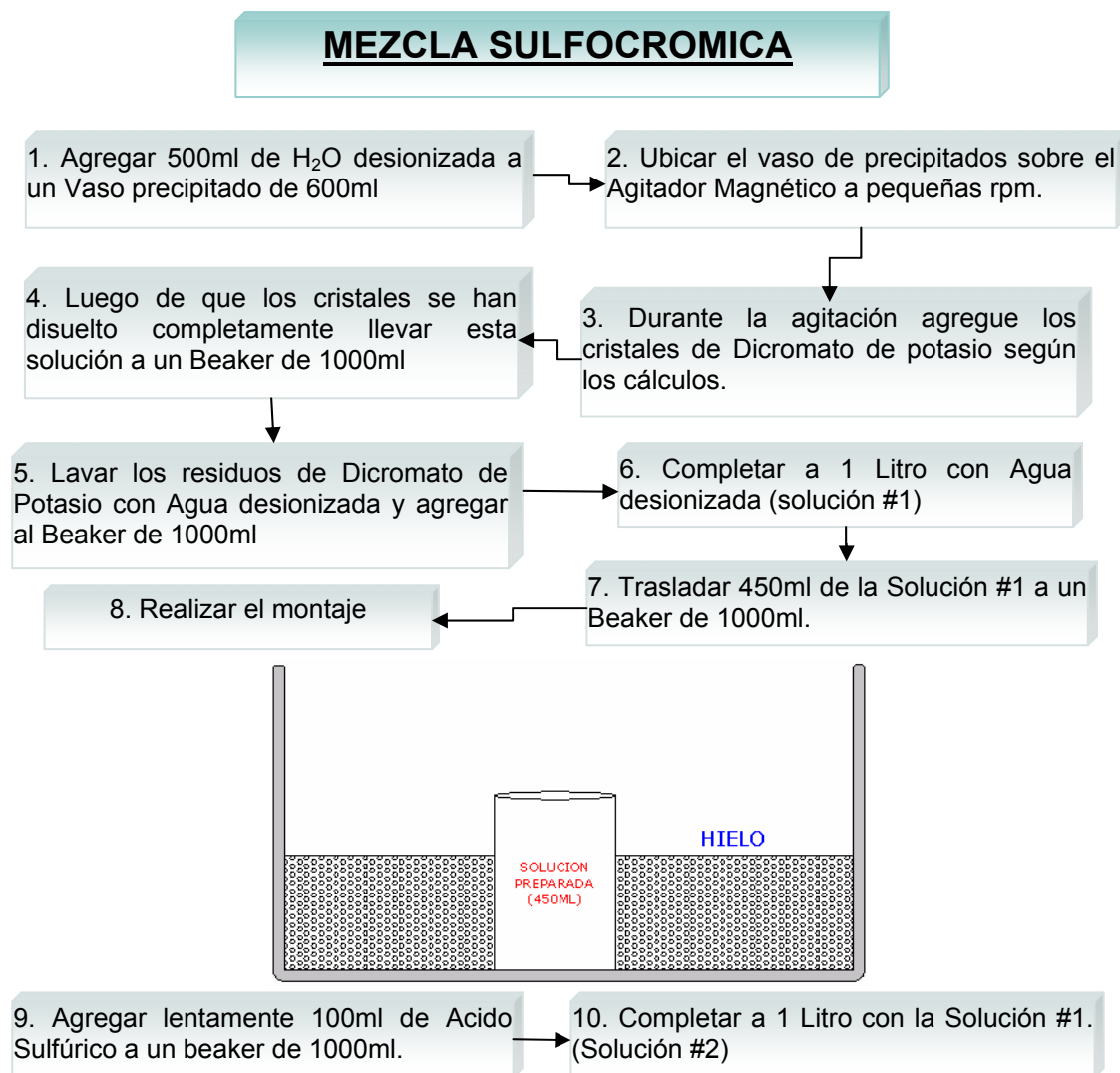
La solución sulfocrómica es una mezcla de solución de ácido sulfúrico y dicromato de potasio que se utiliza para oxidar cualquier resto de material de difícil

³⁵ CABALLERO, López Sandra. Análisis y determinación de la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (hap's) contenidos en el material particulado respirable (pm10) en la localidad de puente aranda de Bogotá en la zona de alta actividad industrial y alto flujo vehicular. p. 76. Tesis de Grado. Universidad de La Salle. Bogota. 2006.



eliminación (que no salga con los detergentes ordinarios). Es una solución muy corrosiva y para su manipulación se deben utilizar materiales de protección como gafas y guantes de goma. Se recomienda observar hoja de seguridad (Anexo 8).

Figura 8. Procedimiento para la preparación de la mezcla sulfocromica.



Fuente: Los Autores

5.1.3 Ensayo Preliminar

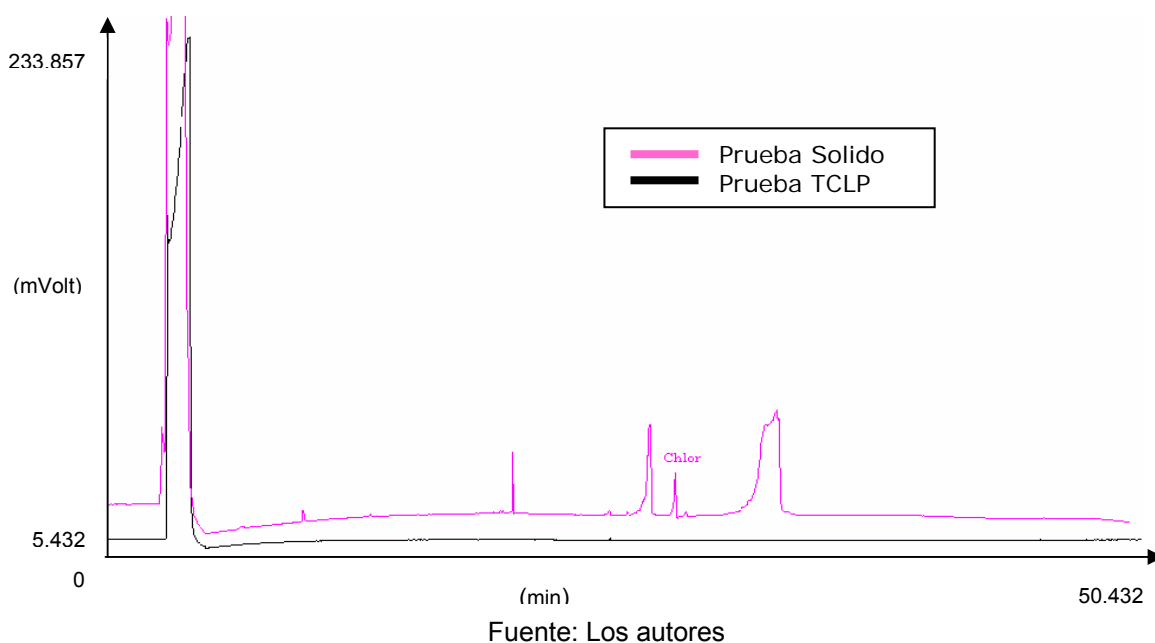


Para ajustar el método 1311 de la EPA se realizaron ensayos preliminares con la finalidad de establecer los rangos de concentración del clorpirifos en la lectura de los cromatogramas.

Se realizó una prueba completa de TCLP, extracción y concentración para analizar en el cromatógrafo con los parámetros de horno, inyección y detector que se establecieron y que son descritos en la fase II de este documento (Véase el numeral 5.3.1), dando como resultado que en el tiempo de retención descrito en la calibración(Ver Anexo 2) para este compuesto (*Clorpirifos* t_R 27.62 min.) no se presento ningún pico en el cromatograma.

En virtud de lo expuesto, fue necesario establecer el destino del ingrediente activo; para ello se analizaron los sólidos generados durante el proceso de TCLP, observando en el cromatograma la presencia del ingrediente activo. (Ver figura. 6)

Figura 9. Superposición de cromatogramas. Prueba TCLP y Sólido





Por lo tanto se determinó realizar pruebas para TCLP y sólido filtrado³⁶.

Posterior a esto y para dar cumplimiento a los objetivos propuestos y dar paso a la fase II, fue necesario realizar manuales de procedimientos para la aplicación del TCLP y cromatografía gaseosa en el laboratorio, con el fin de establecer los parámetros de trabajo, las cantidades de reactivos, la disponibilidad de los equipos y la vidriería y el requerimiento de tiempo. Estos se realizaron teniendo como base los métodos EPA 8141^a (Ver Anexo 1) en el cual se describe un método para determinación de plaguicidas organofosforados mediante cromatografía de gases, el método EPA 1311 (Ver Anexo 1) en el que se detalla la técnica para determinar la característica de toxicidad por lixiviación (Test TCLP) y el método EPA 3510c de extracción líquido – líquido por embudo de separación.

5.2 FASE II. REALIZACION DE PRUEBAS DE ESTUDIO

5.2.1 Procedimiento para determinar la característica de toxicidad por lixiviación (Test TCLP).

EL Test de TCLP (por sus siglas en ingles "Toxicity Characteristic for Leaching Procedure) fue ajustado e implementado según el método 1311 de la EPA (Ver Anexo 7) al Laboratorio de Ingeniería ambiental y Sanitaria de la Universidad de la Salle; que se define como el procedimiento de extracción que se usa para determinar si un residuo es peligroso.

El procedimiento efectuado para el plaguicida Attamix SB, inicia con una evaluación preliminar seguida de la implementación del ensayo y finalmente la obtención y acondicionamiento del extracto TCLP. Este procedimiento se muestra a continuación:

³⁶ De la prueba TCLP, en la unidad de filtración se obtiene como subproducto un sólido, que será objeto de análisis dados los resultados obtenidos con el extracto TCLP.



5.2.2 Evaluaciones preliminares

Las evaluaciones preliminares realizadas a la muestra fueron las siguientes:

- Verificación del tamaño de las partículas de la muestra

El método 1311, sugiere realizar una reducción del tamaño de las partículas si los sólidos tienen un área superficial por gramo de material igual o mayor de $3,1 \text{ cm}^2$, ó si los sólidos presentan un tamaño mayor de 0,95 cm. en su menor dimensión.

La presentación de Attamix sb cumple con las características de tamaño de partículas por encontrarse dentro del rango con medidas de 0.3 – 0.5 cm de largo en todas sus dimensiones, por consiguiente no fue necesario reducir el tamaño en ninguno de los ensayos

Figura 10. Presentación del ATTAMIX SB



Fuente: Los Autores.

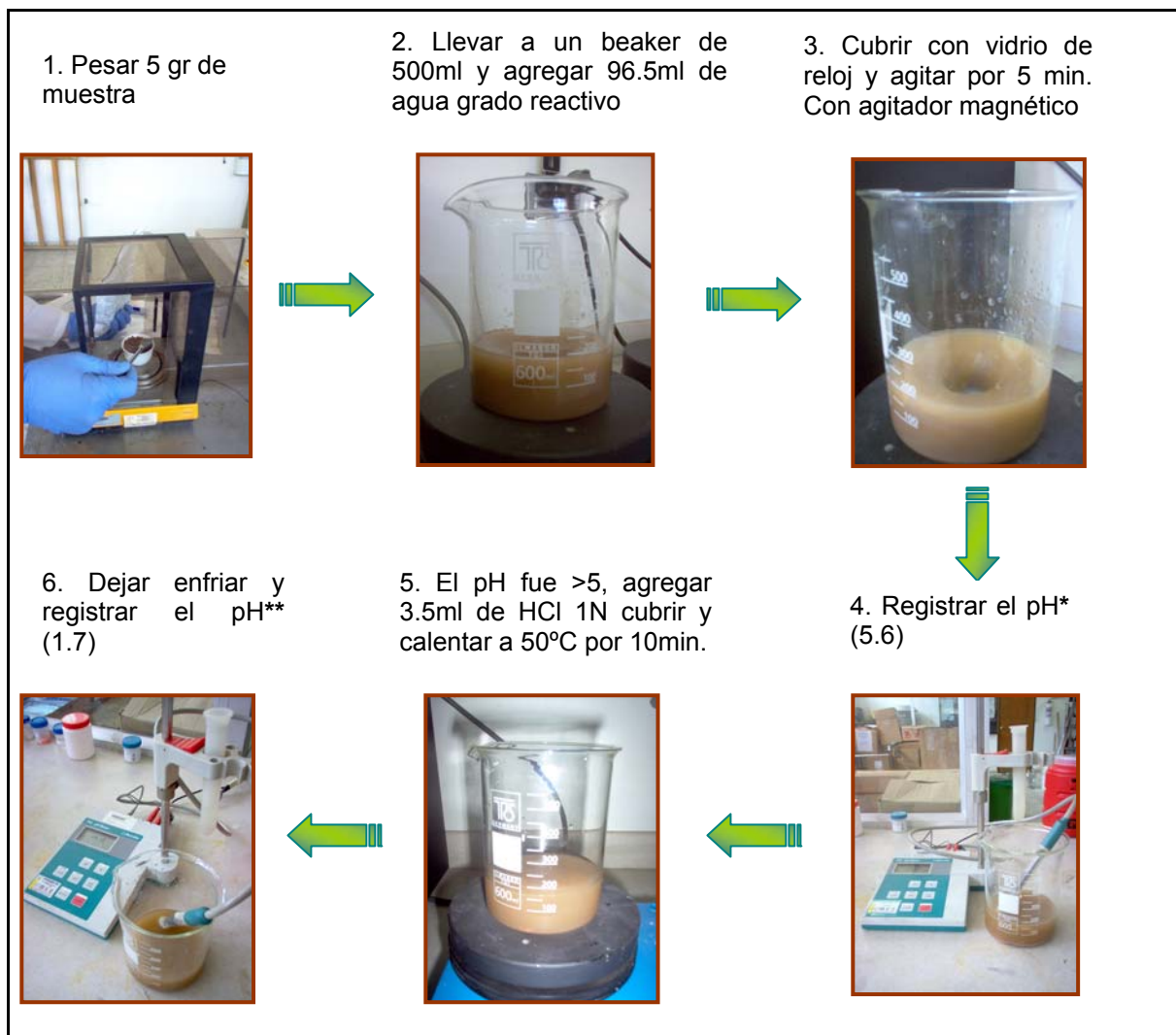
- **Determinación de la solución lixiviante**

Para establecer el tipo de solución lixiviante que corresponde a las características de la muestra se siguió el siguiente procedimiento, que surge del método 1311 de la EPA (Ver Anexo 1).



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

Figura 11. Procedimiento de preparación de la solución lixiviante.



* Si el pH es < 5 utilizar el fluido de extracción No. 1. Si es > 5 continuar con paso 5.

* Si el pH es < 5 utilizar el fluido de extracción No. 1, si el pH es > 5 utilizar el fluido de extracción No. 2
Fuente: Los Autores

5.2.3 Ensayo

Como la muestra es **100%** sólido, se pesaron 100gr y continua a la etapa de extracción con el fluido seleccionado (fluido de extracción N° 1).

Se transfirió la fase sólida al contenedor de extracción y se procedió a determinar la cantidad del fluido de extracción requerido por la siguiente ecuación:



$$\text{Peso de fluido de extracción: } \frac{20 * \%S * W_f}{100}$$

Fuente: Método 1311 de la EPA. p. 13

Donde,

20 = Factor de conversión de unidades.

%S = porcentaje de sólidos determinado en la evaluación preliminar 1
(Determinación del porcentaje de sólidos).

Wf = peso del desecho filtrado inicial ó peso de la muestra total para 100%
sólidos.

$$\text{Peso de fluido de extracción: } \frac{20 * 100\% * 100}{100} = 2000 \text{ ml}$$

▪ Preparación del fluido de extracción.

Para la determinación del fluido de extracción se siguió paso a paso el procedimiento de preparación de la solución lixiviante descrito en la Fig. 3. El resultado obtenido del pH final es 5.6, por lo tanto el fluido de extracción a utilizar es el N° 1. Teniendo en cuenta las condiciones descritas en la figura.

Fluido de extracción No.1. Diluir 5.7 mL de ácido acético glacial concentrado en 500 mL de agua grado reactivo y adicionar 64,3 mL de NaOH 1N y aforar a un litro. El pH debe ser $4,93 \pm 0,05$ ³⁷

³⁷ Método 1311 EPA Procedimiento para determinar la característica de de toxicidad por lixiviación (TCLP).



Figura 12. Preparación de la Solución lixiviante.



Fuente: Los autores.

▪ **Periodo de agitación**

Lentamente se adicionaron los 2000ml tal como se determino con la ecuación anterior, al contenedor de extracción y se ajustó y aseguro en el mecanismo de agitación rotatorio a 30 ± 2 rpm por un tiempo de 18 ± 2 horas³⁸

Figura 13. Agitación de las muestras.



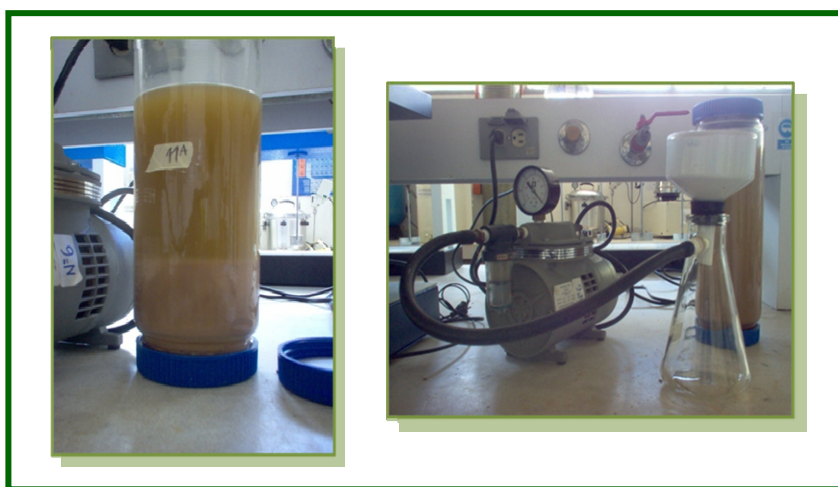
³⁸ Condiciones establecidas en el Método 1311 de la EPA.



Fuente: Los autores.

Después de la agitación se sedimenta el material dentro del recipiente de extracción en sus componentes fases líquida y sólida. Estas fases se separan por filtración a través de un filtro (en este caso por bomba de vacío, ya que de esta forma se agiliza el procedimiento). En esta filtración el papel filtro puede ser cambiado, si se requiere para facilitar la filtración.

Figura 14. Filtración por bomba de vacío.



Fuente: Los autores.

La fase sólida que se recogió durante esta etapa, se colecta en un beaker para su posterior análisis.

▪ **Filtración Final**

Se preparó la unidad de filtración con un filtro de fibra de vidrio de borosilicato y se ajustó para evitar fugas como se muestra a continuación:



Figura 15. Preparación de la unidad de filtración.



Fuente: Los autores.

Posteriormente, el líquido filtrado por bomba de vacío se vierte a la unidad de filtración TCLP por un periodo de 15 horas³⁹. El líquido filtrado se recogió en un erlenmeyer de 2000ml.

Figura 16. Filtración en el TCLP.



Fuente: Los autores.

³⁹ Tiempo estimado para finalizar la filtración completa del líquido.



5.2.4 Extracto TCLP

El líquido filtrado después del anterior procedimiento es el **"Extracto TCLP"**, a este extracto se le registró el pH para posteriormente ajustarlo a las condiciones necesarias para la extracción en embudo de separación, previa al análisis en cromatografía (pH neutro).

Figura 17. Extracto TCLP.



Fuente: Los autores.

El sólido retenido en el filtro por esta unidad es recolectado y guardado junto con el sólido filtrado anteriormente en bomba de vacío, ya que este subproducto será analizado posteriormente, como se determinó en el ensayo preliminar (Ver numeral 5.1.3)

Figura 18. Sólidos totales del proceso.



Fuente: Los autores.



5.2.5 Extracción de la Muestra

Se realizó una extracción líquido-líquido por embudo de separación utilizando como solvente diclorometano, teniendo en cuenta el método 3510C de la EPA. Se ajustaron los volúmenes descritos en el método⁴⁰ para evitar utilizar gran cantidad de reactivo y generar más residuos de plaguicida.

El método sugiere realizar la extracción en un embudo de separación de 2L, al no disponer de este material en el laboratorio, se utilizó un embudo de 500 ml y por lo tanto se disminuyó el volumen de muestra a 500 ml y de solvente (CH_2Cl_2) a 30 ml por extracción, tal como se describe en la siguiente figura.

⁴⁰ El método sugiere realizar la extracción con 2 L de muestra y 60 ml de CH_2Cl_2 .



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

Figura 19. Procedimiento de extracción de la muestra.

1. Recolectar 500ml de Extracto TCLP y ajustar el pH a 7 con NaOH 4 Molar.



2. Llevar a embudo de separación y adicionar 30ml de Diclorometano.



4. Dejar reposando en el soporte por 10 min. Para facilitar la separación de las fases.



3. Agitar y abrir llave de paso periódicamente, para la expulsión del gas.



5. Extraer la separación inferior de la fase en un erlenmeyer. (Con el extracto sobrante repetir 2 veces mas los pasos del 2 al 5).



6. Pasar las 3 extracciones por otro embudo para separar los residuos posibles, tomar volumen y pasar a concentración.



Fuente: Los autores.



5.2.6 Extracción del Sólido

Se realizó una extracción del sólido para comprobar la presencia del ingrediente activo en el plaguicida teniendo en cuenta el procedimiento realizado en la extracción con la muestra TCLP. El sólido a analizar se dejó secar a condiciones ambientales para iniciar con el procedimiento.

Figura 20. Procedimiento de extracción del sólido.

1. Realizar el pesaje del sólido obtenido en la filtración por bomba de vacío y la filtración TCLP



2. Llevar el sólido a un Beaker de 600ml.



3. Adicionar 90ml de diclorometano y revolver.

5. Llevar a un embudo de separación para separar los residuos posibles, tomar volumen y pasar a *concentración*.





Fuente: Los autores.

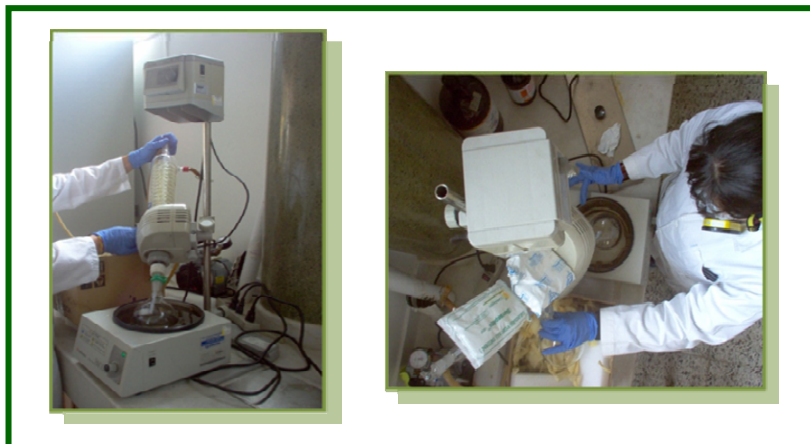
5.2.7 Concentración de la muestra y recuperación del solvente (Rotoevaporador)

Posterior a la extracción por embudo de separación descrita, la muestra se lleva al sistema de rotoevaporador que consiste en transferir el volumen extraído al balón y ubicar adecuadamente en el rotoevaporador, poner a funcionar el sistema de circulación de agua, ajustar la temperatura a 40 °C que es el punto de ebullición del diclorometano, iniciar el sistema de rotación y concentrar a un volumen de 2 ml para los análisis de las muestras líquidas y a un volumen de 4 ml para los análisis de las muestras sólidas. Estos volúmenes fueron determinados por la disponibilidad del material ya que las muestras se almacenaron en viales de 2 y 4 ml.

El solvente (diclorometano) recuperado es recogido en otro balón y se deposita en una botella ámbar de 4 L, este puede destilarse y emplearse en futuros estudios, donde no sea necesario utilizar diclorometano con alto grado de pureza teniendo en cuenta que ya no posee el carácter de grado analítico.

Para el uso del rotoevaporador es necesario tener los implementos de seguridad adecuados, tales como Mascarilla con cartuchos para vapores orgánicos o con protección para compuestos específicos, guantes de nitrilo, cofia y gafas.

Figura 21. Aparato rotoevaporador





Fuente: Los autores.

5.2.8 Almacenamiento de Muestras

Luego de ser concentradas las muestras tanto las del extracto del líquido como las del sólido, se procedió a almacenarlas en viales de 2 ml y de 4 ml respectivamente, debidamente identificadas para evitar confusiones y posibles tropiezos en el momento de analizar en el cromatógrafo.

Se almacenaron en un frasco recubierto en icopor para evitar reacciones fotocatalíticas que pudieran modificar la composición de la muestra.

Figura 22. Almacenamiento de viales



Fuente: Los autores.

5.2.9 Control de Calidad

- *Prueba Blanco* (Ver Anexo 9): Se realizó una prueba blanco⁴¹ (sin plaguicida) con el fin de comparar con las muestras TCLP y Sólido, en esta prueba se llevo a cabo todo el procedimiento TCLP, extracción y

⁴¹ El blanco contiene únicamente la solución lixiviante.



concentración como ya se explicó anteriormente. Esta prueba sirve de referencia para demostrar que la columna no se encuentra contaminada y que dentro de la realización de la prueba no existen interferencias que puedan afectar la confiabilidad de los datos.

- *Lavado del material:* Además del lavado inicial con solución sulfocrómica, después de cada ensayo se realizó un lavado de la vidrieria con agua y jabón, seguido de acetona y una purga con el solvente diclorometano.
- *Limpieza del Equipo:* La limpieza del equipo se divide en dos partes; el lavado de la unidad de filtración que se deja en remojo por 10 minutos en una solución de agua con extran neutro para equipos metálicos y el lavado de las botellas de extracción donde se empleó extran alcalino. El Extran se caracteriza por brindar una limpieza exenta de residuos, es biodegradable, sin malos olores y ofrece una sustitución de productos de limpieza tóxicos, productos inorgánicos muy agresivos o productos orgánicos inflamables. (Ver anexo 8).

Figura 23. Limpieza del TCLP



Fuente: Los Autores

- *Limpieza microjeringa:* La microjeringa de 10uL utilizada en el cromatógrafo de gases fue lavada con hexano en el Ultrasonido por 20 minutos sin temperatura alguna.



Figura 24. Ultrasonido



Fuente: Los Autores

5.2.10 Almacenamiento y disposición de residuos.

Dentro del desarrollo del proyecto se generaron residuos en estado líquido (5 galones) y sólido (1.5 kg), por lo que fue necesario gestionar la disposición adecuada de estos.

De acuerdo con la Resolución 693 de 2007, se debe seguir en la devolución posconsumo de plaguicidas la cadena de importación – producción – distribución – comercialización, por lo tanto los residuos generados en el desarrollo de esta investigación fueron devueltos a su productor nacional Minagro S.A (Ver Anexo10); allí la gestión de residuos se hace por medio de la empresa Administración Integral de Residuos AIRE LTDA, la cual dispone estos a la empresa HOLCIM S.A Colombia, quien es finalmente el encargado de realizar el tratamiento de residuos por medio de la incineración.



5.3 FASE III. CROMATOGRAFÍA GASEOSA

5.3.1 Determinación de condiciones iniciales.

El desarrollo del método cromatográfico para determinación y análisis de clorpirifos se realizó en un equipo de cromatografía de gases Trace GC Ultra marca Thermo finnigan con detector de ionización de llama (GC-FID). Este equipo tiene adaptado un autoinyector AI 3000 marca Thermo con una jeringa de inyección marca Hamilton de 10 μ L de capacidad. La columna utilizada para la separación cromatográfica fue una columna capilar para propósitos generales marca Restek y codificada como Rtx - 5 con una fase de 5% difenil – 95% dimetilpolisiloxano de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.50 μ m de diámetro de fase, esta columna es estable hasta una temperatura de 340 °C.

Figura 25. Cromatógrafo de gases



Fuente: Los autores.



La validación y calibración del método instrumental (Ver anexo 2) para la determinación de clorpirifos mediante cromatografía de gases de alta resolución con detección por ionización de llama fue elaborada por el Químico Msc Baudilio Acevedo, realizada como soporte para la elaboración del proyecto macro *"Estudio comparativo de las características de toxicidad de residuos de los plaguicidas obsoletos thiodan, attamix y cropthion e.c, mediante la prueba de lixiviación (tclp) y propuesta de destrucción fotocatalítica del thiodan y attamix"*, al cual pertenece este documento.

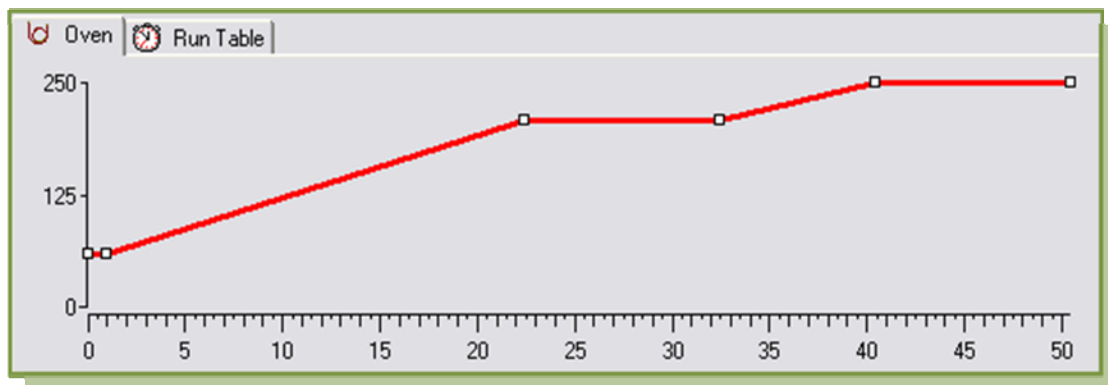
Dentro de esta validación las condiciones cromatograficas establecidas para el horno y el detector fueron:

Teniendo en cuenta que la inyección de la muestra fue de 1uL modalidad Splitless con un flujo de gas carrier (H_2) de 0.8mL/min.

5.3.1.1 Horno

En la Figura 24, se ilustra gráficamente el comportamiento de la temperatura dentro del horno durante el tiempo de corrida.

Figura 26. Grafica de rampas.



Fuente: Los autores



Para la validación se establecieron dos rampas de temperatura con las siguientes condiciones:

Tabla 12. Condiciones de la rampa de temperatura del horno

PARÁMETRO	CONDICIÓN
Temperatura Inicial (°C)	60
Tiempo Inicial (min)	1.0
Numero de Rampas	2
Tasa # 1(°C/min)	7.0
Temperatura final # 1 (C)	210
Tiempo de equilibrio (min)	10
Tasa # 2 (°C/min)	5.0
Temperatura final #2 (°C)	250

Fuente: Los autores.

5.3.1.2 Detector FID

A continuación se presentan las condiciones del detector de ionización de llama para el método empleado.

Tabla 13. Condiciones de trabajo para el detector FID

PARÁMETRO	CONDICIÓN
Temperatura Base (°C)	280
Umbral de Ignición (mA)	1.0
Caudal de H ₂ (ml/min)	30
Caudal de Aire (ml/min)	300
Caudal Makeup (ml/min)	35

Fuente: Los autores



5.3.1.3 Inyección del Patrón Primario

El patrón primario empleado se adquirió de marca Restek (patrón certificado Clorpirifos Standard 1000ug/mL, Ver anexo (3), el cual tiene las siguientes condiciones de fábrica:

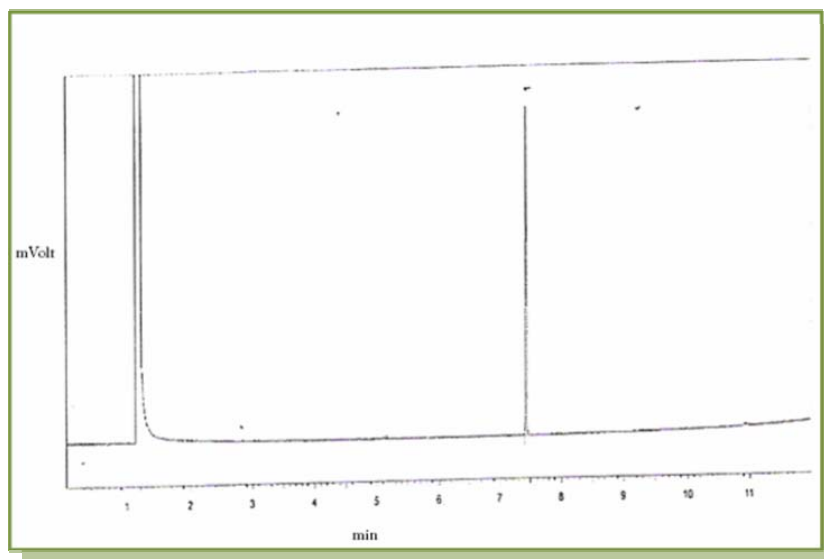
Tabla 14. Condiciones de fábrica del patrón primario.

Columna	30m*0.25mm*0.5um Rtx 5 (cat # 10238)
Gas de arrastre	Hidrogeno @ 40cm/seg.
Programación de Temperatura	150°C a 330°C @ 15°C/min
Temperatura de inyección	250°C
Temperatura del Detector	330°C
Tipo de Detector	FID

Fuente: Restek Corporation

En la figura 27 se presenta el cromatograma del patrón primario generado con las condiciones de fábrica:

Figura 27. Cromatograma del patrón primario.



Fuente: Restek Corporation.



El patrón de clorpirifos se inyectó a las condiciones cromatográficas establecidas en la calibración para comprobar el tiempo de retención y la respuesta del equipo.

Esta corrida se realizó superponiendo el cromatograma del patrón de clorpirifos inyectado a una concentración de 500 ppm con un cromatograma del solvente diclorometano. El propósito de realizar esta corrida es demostrar que la columna no se encontraba contaminada con ningún tipo de sustancias ajenas que pudieran interferir con los análisis y así lograr dar una mayor confiabilidad en los resultados obtenidos. (Ver figura 28).

Figura 28. Cromatograma del patrón a condiciones del método.

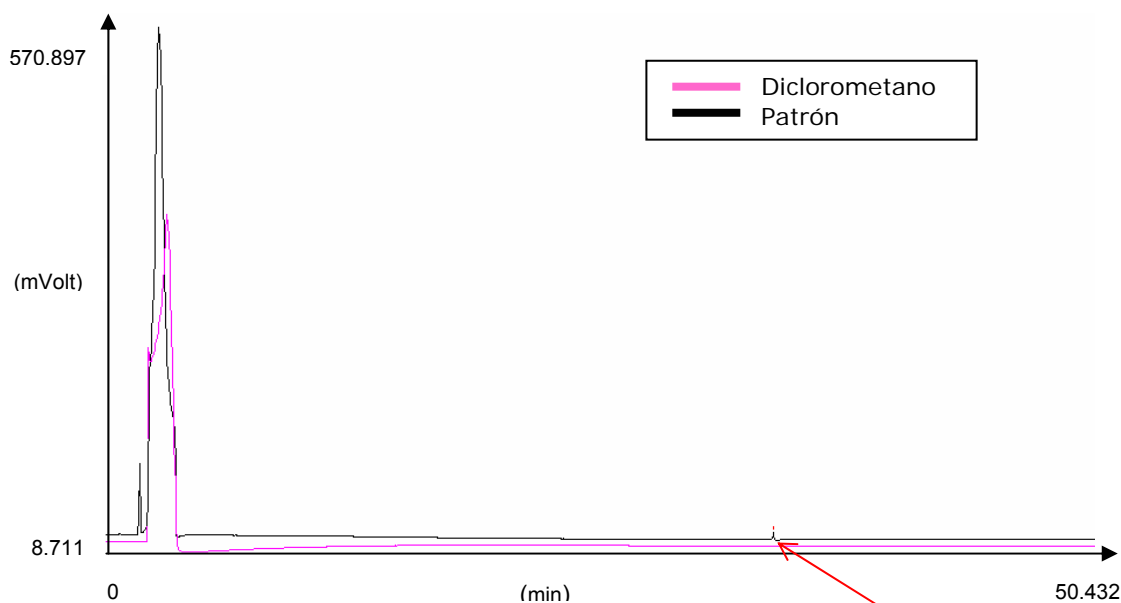
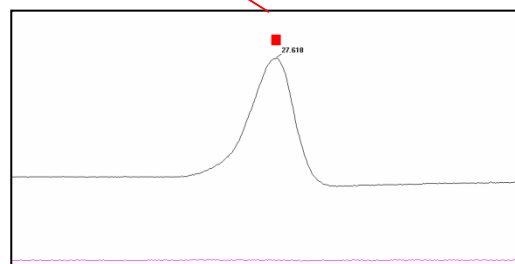


Figura 29. Ampliación del pico correspondiente al clorpirifos para el patrón (T_R 27.618 min.).



Fuente: Los autores



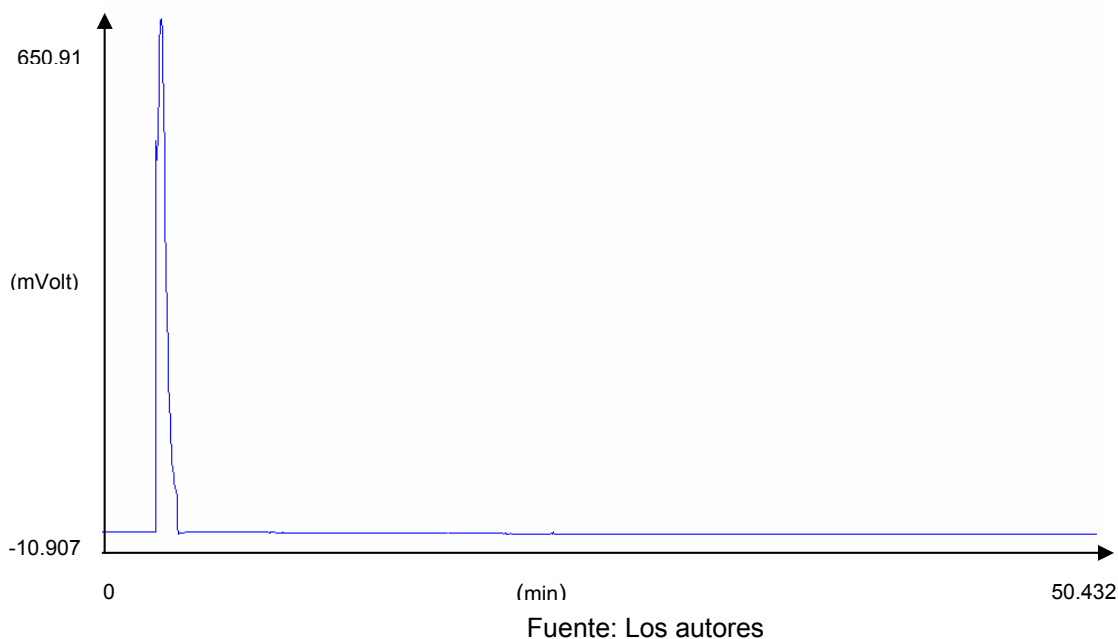
6 ANALISIS Y RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, el análisis y el cálculo de las concentraciones se realizó para el extracto TCLP y el sólido.

Prueba Extracto TCLP

Las pruebas TCLP previas a los ensayos no arrojaron ningún resultado en los cromatogramas (Ver figura 7), sin embargo se realizaron los 10 ensayos planteados para cumplir con el objetivo propuesto y el control de calidad del procedimiento.(Ver anexo 4). En la siguiente figura se evidencia la no presencia del ingrediente activo en el extracto TCLP de la prueba 1 en el tiempo de retención calibrado (aprox. 27.62 min.(Ver Anexo 2 p.97))

Figura 30. Cromatograma Extracto TCLP Prueba 1.



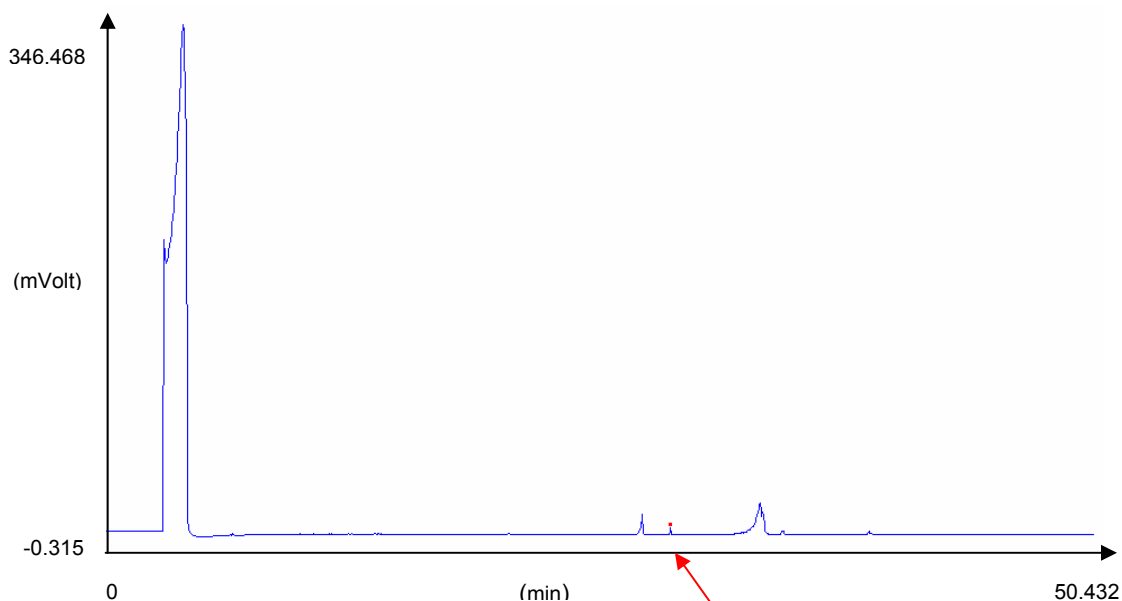


Como el extracto TCLP no registro señal de clorpirifos se analizó el sólido para determinar la presencia del ingrediente activo⁴².

Prueba Sólido

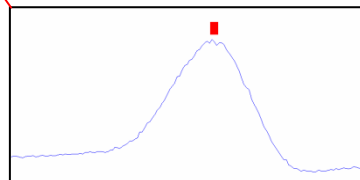
El estudio del sólido se basó en el procedimiento de extracción y concentración descrito anteriormente. Los datos obtenidos en el análisis de las 10 muestras solidas se muestran en el anexo (5). En el cromatograma que se presenta a continuación se demuestra la presencia del i.a Clorpirifos en la prueba que se realizó al sólido.

Figura 31. Cromatograma sólido Prueba 1.



Fuente: Los autores

Figura 32. Ampliación del pico de concentración correspondiente al clorpirifos para la prueba sólido (T_R 27.636 min.).



⁴² No es necesario determinar una concentración específica solo la presencia del i.a.



Los picos no referenciados pertenecen a los excipientes y sustancias aditivas de la composición del plaguicida.

▪ Cálculo de las concentraciones

Para estimar la concentración presente en cada una de las corridas del sólido, se aplicó la ecuación lineal obtenida en la validación y calibración del método. (Ver anexo 2).

$$y = 909.4x + 27478.12$$

Donde:

Y= Área de pico en el cromatograma

X= Concentración del compuesto (i.a Clorpirifos)

Despejando x se tiene la ecuación para calcular la concentración:

$$x = \frac{y - 27478.12}{909.4}$$

Los datos obtenidos para el área de pico en los cromatogramas en las muestras de sólido fueron los siguientes:

Tabla 15. Datos de área de pico por ensayo

# de Ensayo	Área de pico (y)
1	200990
2	409723
3	132716
4	222944
5	198726
6	122271
7	312474
8	176638
9	310204
10	363647

Fuente: Los autores



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Empleando esta ecuación para cada uno de los ensayos se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 16. Resumen de datos de concentración final para el análisis del sólido

# De ensayo	Área de pico (y)	Ecuación de la curva $x = \frac{y + 24478.12}{909.4}$	Dilución*	Concentración final (ppm)**
1	200990	251.23	21	5275.82
2	409723	480.76	30	14422.73
3	132716	176.15	15	2642.30
4	222944	275.35	30	8261.12
5	198726	248.74	30	7462.20
6	122271	164.67	30	4940.04
7	312474	373.82	15	5607.30
8	176638	224.45	30	6733.54
9	310204	371.32	15	5569.86
10	363647	430.09	15	6451.37

* Se realizaron diferentes diluciones, ya que las muestras de sólido quedaron muy concentradas sobrepasando los rangos obtenidos en la curva de calibración (El rango de área de pico es de 100000 a 500000)

** La concentración final se obtiene multiplicando el resultado del despeje de la X en la ecuación de la curva por el factor de dilución.

Fuente: Los autores

El porcentaje de i.a presente en el plaguicida Attamix Sb, es del 0.12 %, lo que es equivalente en los 100 gr. de muestra a 0.12 gr de Clorpirifos (i.a.), por lo tanto tenemos que:

$$0.12 \text{ g de Clorpirifos} * \frac{1000 \text{ mg de Clorpirifos}}{1 \text{ g de Clorpirifos}} = 120 \text{ mg de Clorpirifos}$$

Como el volumen de concentración promedio al que se llevaron las muestras del sólido, fue de 4 ml, entonces se estima que la concentración a obtener es:

$$[\text{Clorpirifos}] = \frac{120 \text{ mg}}{0.004 \text{ L}} = 30000 \text{ ppm}$$



Por lo tanto, y teniendo en cuenta los datos anteriormente descritos, la concentración de clorpirifos esperada al realizar el análisis cromatográfico en las muestras del sólido debía ser alrededor de 30000 ppm, sin embargo y como se evidencia en la tabla 15, las concentraciones obtenidas no alcanzan este valor, por lo que se dio la necesidad de determinar la dispersión de los datos hallando la desviación estándar relativa.

Para lograr analizar la dispersión de los datos obtenidos, se aplicó la ecuación estadística de desviación estándar (σ) y desviación estándar relativa RDS:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum X_i - X_{prom}}{N}}$$

Donde:

X_i = Valores de la variable,

X_{prom} = Valor medio de la distribución, y

N = Número de datos de la distribución

Por lo tanto, para la serie de datos obtenidos (Tabla 16) la desviación estándar es:

$$\sigma = 2833.77$$

La desviación estándar relativa se calcula:

$$RDS = \frac{\sigma * 100}{X_{prom}}$$

$$RDS = \frac{2833.77 * 100}{6736.628} = 42.06\%$$

Este resultado indica que la recuperación del i.a Clorpirifos en la metodología realizada es del 42.06%, lo cual es muy baja para un análisis cuantitativo, sin



embargo es necesario tener en cuenta que este análisis del sólido tiene como única finalidad comprobar la presencia del Clorpirifos.

Las posibles razones por las cuales el porcentaje de recuperación del clorpirifos fue tan bajo, se debe a que la metodología implementada para el análisis del sólido no fue la mas adecuada, debido a que los volúmenes de solvente para la extracción fueron reducidos de 90ml a 30ml, con el fin de minimizar el gasto del solvente, ya que este es un recurso general para el desarrollo del proyecto.

Las recomendaciones del fabricante del patrón con el que se realizó la calibración, sugiere como solvente de extracción el metanol, pero el método de extracción escogido como referencia para el desarrollo de la metodología recomienda el Diclorometano; lo cual puede ser un factor mas por el cual el Clorpirifos tuvo tan bajo % de recuperación en las pruebas de sólido.

La concentración final mostrada en la tabla 16, tiene como única finalidad demostrar la presencia del ingrediente activo en las pruebas realizadas a los sólidos, lo que no sucedió con el analisis realizado a las pruebas del extracto TCLP, las cuales no arrojaron ningún dato de concentración, demostrando que el clorpirifos presente en el Attamix SB tiene una nula capacidad de lixiviar en condiciones ambientales normales.

La variabilidad en los resultados obtenidos, se da por los volúmenes de concentración a que fueron llevados, ya que el sistema de rotoevaporador no ofrece una opción para ajustar el volumen al que se quiere concentrar y la probabilidad de concentrar a un mismo volumen en todos los ensayos es muy baja.



En los cromatogramas se presentan varios picos que no están relacionados con el ingrediente activo, estos se dan gracias a la acción de aditivos y excipientes que hacen parte de la composición química del plaguicida.

Es importante aclarar que para efectos de la realización de este estudio, se asumían condiciones de derrame de plaguicida por incorrecta disposición, por consiguiente el limite de detección (45.4 ppm) hallado para el FID, no es alto con respecto a las concentraciones a las que se trabajo, es decir se esperaban encontrar concentraciones superiores mucho mas altas con respecto al limite de detección.

La prueba TCLP es una herramienta de gran ayuda para los ingenieros ambientales ya que proporciona una simulación del proceso de lixiviación favoreciendo la comodidad para el análisis en el laboratorio de diferentes sustancias y ofreciendo una alta confiabilidad al desarrollar una técnica avalada por la EPA.

Aparte de las implicaciones ambientales que puede generar la utilización de plaguicidas se debe analizar un factor muy importante como la perdida de valor del suelo donde sus componentes propios de mineralización se ven afectados presentando una disminución en su potencial de generación de cultivos en un área determinada hasta lograr la desvalorización total de la misma produciendo también una perdida económica para sus propietarios.

Dentro de los efectos adversos que la presencia de contaminantes como los plaguicidas causan en el suelo, cabe mencionar la formación de costra superficial, disminución en la porosidad, compactación y alteración en los procesos de humificación y descomposición de la materia orgánica.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Las consecuencias por la adhesión y persistencia del ingrediente activo en el suelo, se pueden repercutir en los diferentes componentes ambientales generando un desequilibrio ecológico y biológico, que se evidencia en la posible transmisión de enfermedades, extinción de especies y deterioro de los ecosistemas.

Según el Decreto 4741 de 2005, se considera un desecho toxico aquel residuo que al realizársele una prueba de lixiviación para característica de toxicidad (conocida como prueba TCLP) contiene 1 o mas de las sustancias, elementos o compuestos que se presentan en la siguiente tabla, en concentraciones superiores a los niveles máximos permisibles en el lixiviado establecidos en dicha tabla.

Concentraciones máximas de contaminantes para la Prueba TCLP⁴³

CONTAMINANTE	NÚMERO CAS	NIVEL MÁXIMO PERMISIBLE EN EL LIXIVIADO (mg/L)
Arsénico	7440-38-2	5.0
Bario	7440-39-3	100.0
Benceno	71-43-2	0.5
Cadmio	7440-43-9	1.0
Tetracloruro de carbono	56-23-5	0.5
Clordano	57-74-9	0.03
Clorobenceno	108-90-7	100.0
Cloroformo	67-66-3	6.0
Cromo	7440-47-3	5.0
o-Cresol	95-48-7	200.0
m-Cresol	108-39-4	200.0
p-Cresol	106-44-5	200.0
Cresol	-	200.0
2,4-D	94-75-7	10.0

⁴³ Decreto 4741 de 2005. Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral. Anexo 3. P. 25.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

1,4-Diclorobenceno	106-46-7	7.5
1,2-Dicloroetano	107-06-2	0.5
1,1-Dicloroetileno	75-35-4	0.7
2,4-Dinitrotolueno	121-14-2	0.13
Endrín	72-20-8	0.02
Heptacloro (y sus epóxidos)	76-44-8	0.008
Hexaclorobenceno	118-74-1	0.13
Hexaclorobuadieno	87-68-3	0.5
Hexacloroetano	67-72-1	3.0
Plomo	7439-92-1	5.0
Lindano	58-89-9	0.4
Mercurio	7439-97-6	0.2
Metoxiclor	72-43-5	10.0
Metil etil cetona	78-93-3	200.0
Nitrobenceno	98-95-3	2.0
Pentaclorofenol	87-86-5	100.0
Piridina	110-86-1	5.0
Selenio	7782-49-2	1.0
Plata	7440-22-4	5.0
Tetracloroetileno	127-18-4	0.7
Toxafeno	8001-35-2	0.5
Tricloroetileno	79-01-6	0.5
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	400.0
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	2.0
2,4,5-TP (silvex)	93-72-1	1.0
Cloruro de vinilo	75-01-4	0.2

Como se evidencia en la anterior tabla la legislación colombiana no ha regulado el i.a. Clorpirifos, por lo que no es comparable con ningún dato. Sin embargo, en el proyecto PLAGSALUD⁴⁴ se identificaron los 12 plaguicidas responsables de la mayor morbi-mortalidad por intoxicaciones agudas y para las cuales se ha acordado su restricción, dentro de los cuales se encuentra el clorpirifos.

⁴⁴ Proyecto Aspectos Ocupacionales y Ambientales de la Exposición a Plaguicidas en el Istmo Centroamericano (PLAGSALUD). Proyecto financiado por la Agencia Danesa para el Desarrollo Internacional (DANIDA). 2000



7 CONCLUSIONES

Según la prueba TCLP el ingrediente activo clorpirifos presente en el plaguicida organofosforado ATTAMIX SB, no lixivia para las condiciones estudiadas, ya que dentro del análisis del extracto no se registró ningún dato de concentración superior a las 45ppm que es el límite de detección calibrado, por lo tanto los residuos deben ser considerados desechos con características peligrosas y tratados como tal.

La técnica TCLP es una herramienta que ayuda a identificar la peligrosidad de una sustancia, asumiendo las condiciones de un suelo para la detección de un contaminante en el recurso hídrico al lixiviar, por lo tanto se presenta como una alternativa de aplicación para los estudios realizados en ingeniería ambiental.

Se establecieron en este documento manuales de procedimientos para desarrollar las técnicas de TCLP y cromatografía gaseosa para compuestos organofosforados en estado inicial sólido y en el caso del análisis cromatográfico con i.a Clorpirifos.

Se analizaron un total de 21 muestras, las cuales se dividieron en extracto TCLP (10), análisis del sólido (10) y un blanco, obteniendo en estos ensayos que el extracto TCLP no arrojó datos de concentración, y con las pruebas del sólido se obtuvieron concentraciones que varían desde 2000 a 14000 ppm. Teniendo en cuenta la variación de los datos, se aplicó la ecuación de desviación estándar y desviación estándar relativa para determinar la dispersión de datos dando como resultado un 42.06 %, que para este caso indica la recuperación del i.a. en los análisis.

Los resultados obtenidos son totalmente coherentes, ya que el ingrediente activo posee una baja solubilidad en agua y se demostró que en condiciones acidas que



se supone se presentan en un lugar de disposición final sea este un relleno sanitario o un botadero a cielo abierto, el compuesto no lixivia.

Con los resultados obtenidos en las pruebas realizadas a los sólidos se evidencia coherencia ya que al quedar retenido en el filtro, se asume que en condiciones reales su retención será en el suelo. Esto es debido también a que su modo acción es directamente sobre el hormiguero y no requiere ningún tipo de diluyente para su uso.

Dentro de la aplicación ambiental que resulta del estudio, se puede decir que la utilización de plaguicidas en una actividad sostenible debe considerar mecanismos de control de impactos implementados por los consumidores de estas sustancias y los fabricantes, que evalúen el riesgo ambiental generado en la utilización de estas sustancias, utilizando como metodología matrices de impacto ambiental donde se tengan en cuenta aspectos ambientales como el recurso hídrico, el suelo, la atmósfera, la flora y fauna y la salud humana, estos componentes deben ser evaluados frente a las características fisicoquímicas de los plaguicidas, naturaleza de la formulación, características de la aplicación y dosis del plaguicida aplicado.

Esta evaluación de impactos ambientales es una buena herramienta para poder clasificar los impactos más severos a resolver con acciones correctivas y los impactos menos significativos para realizar acciones preventivas, lo que facilitaría una gestión ambiental encaminada a un desarrollo sostenible para la agricultura en nuestro país.

Al modificarse el pH del suelo por acción de los plaguicidas, pasando de un pH básico a uno ácido, se produce una disminución de sustancias químicas favorables para la asimilación por las plantas, deteriorando las características propias de los cultivos alimenticios y afectando finalmente al consumidor de estos alimentos.



Las propiedades del suelo en las instalaciones del ICA, pudieron modificarse por acción del incorrecto almacenamiento de los plaguicidas y moverse hacia los estratos más profundos del suelo debido a las condiciones climáticas, características químicas y físicas del plaguicida y de los receptores ambientales. Su persistencia puede haber deteriorado la capacidad del suelo para remediarse, lo que hace necesario estudiar la movilidad de estos residuos en las condiciones locales, con el fin de establecer alternativas para la recuperación.

El ingrediente activo clorpirifos se muestra comercialmente en diferentes presentaciones (sólido y líquido), y concentraciones lo que modifica su clasificación de peligrosidad y toxicidad dependiendo del porcentaje de i.a que tenga la composición química manejada por la casa comercial.

Actualmente numerosos plaguicidas que han sido prohibidos o seriamente restringidos en los países industrializados (Unión Europea, Rusia y Belice) siguen comercializándose en países en vías de desarrollo, como es el caso del clorpirifos en nuestro país.

La persistencia del i.a Clorpirifos, en el suelo es de extrema a alta según la OMS, lo que puede generar una bioacumulación según el tipo de suelo, el clima y condiciones ambientales que no son controlables y pueden llegar a modificar de manera significativa sus características fisicoquímicas, generando graves problemas de contaminación en el suelo.



8 RECOMENDACIONES

Se recomienda utilizar como sistema de concentración de muestras el sistema Randall para la optimización de tiempos de análisis y para la reducción de riesgos ocupacionales ya que el rotoevaporador fácilmente puede presentar fugas durante la condensación del solvente y afectar la salud del investigador.

Se recomienda realizar pruebas de TCLP para el ingrediente activo Clorpirifos con características líquidas y que posea un porcentaje de i.a superior al 0.12% presente en el ATTAMIX SB.

Se recomienda implementar dentro del laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria un sistema de filtros de carbón activado que al pasar agua destilada produzca agua con características para grado reactivo (Conductividad menor a 1.0uS/cm) con el fin de minimizar costos en la implementación del procedimiento.

Es recomendable adquirir la cabeza extractora ZHE para el análisis de compuestos volátiles ya que así se ampliaría la funcionalidad y uso del equipo.

Se recomienda continuar realizando ensayos de TCLP con plaguicidas de diferentes condiciones fisicoquímicas para determinar la característica de toxicidad de ellos y desarrollar un análisis comparativo del comportamiento de estos en el suelo.



Se recomienda que para posteriores estudios que implementen la técnica del TCLP y realicen sus análisis en el cromatógrafo de gases, se efectúen pruebas iniciales para la elección del solvente de extracción y se determine su señal en el equipo cromatográfico, ya que la respuesta del detector puede variar y no arrojar datos significativos.

Se recomienda a los tesisistas que vayan a realizar estudios con plaguicidas, utilizar todos los implementos de seguridad dentro del laboratorio como lo son guantes de nitrilo, gafas, máscaras con cartuchos según el tipo de compuesto a trabajar, etc.



9 BIBLIOGRAFIA

DAY, R. A. 1996. Cómo escribir y publicar trabajos científicos. Washington, DC; Organización Panamericana de la Salud.

Environmental Protection Agency – EPA. Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure. SW846.

--- Method 3510c Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction.

--- Method 8141^a Organophosphorus Compounds by Gas Chromatography: Capillary Column Technique.

--- Method 8000 Determinative Chromatographic Separations

CÁRDENAS, J. "Formulación de alternativas ambientalmente apropiadas para la disposición final de plaguicidas en desuso incautados por el estado". Tesis. Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad de La Salle. 2006.

CESEÑA, J "El control de los riesgos para la salud generados por los plaguicidas organofosforados en México". 1994

GARAVITO, J. "Determinación de la concentración de hidrocarburos Aromáticos policíclicos presentes en el material Particulado emitido por fuentes móviles en la localidad de Puente Aranda de la ciudad de Bogota". Tesis. Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad de la Salle. 2006.



BOADA, Noriega Luisa Astrid. Análisis de toxicidad de un residuo por medio del método de extracción y lixiviación norma SW-846 método 1310 EPA y 1311 TCLP. Facultad de Ingeniería Ambiental. Universidad De Los Andes. 2004.

Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Asociación Nacional de Empresarios de Colombia ANDI. Guías Ambientales para el subsector de plaguicidas. PQUA. p.20. 2003

E.D. Ongley. Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. FAO. 1997.

SAWYER Clair, McCarty Perry y Parkin Gene, Química para Ingeniería Ambiental, Ed. Mc Graw Hill, 2001.

Manual de Instrucciones CHROM-CARD S/W para el TRACETM Versión 2.00 Edición (versión en ingles) Abril 2001.

MINISTERIO DE AMBIENTE, Informe nacional sobre el uso y manejo de plaguicidas en Colombia, tendiente a identificar y proponer alternativas para reducir el escurrimiento de plaguicidas al Mar Caribe, 2000.

MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, Resolución 2423 de 2006: Por la cual se otorga una licencia ambiental para la importación del ingrediente activo grado técnico CLORPIRIFOS para formular localmente el producto ATTAMIX SB, y se toman otras determinaciones. Bogotá: MAVDT, 2006.

MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, Decreto 4741 de 2005: Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y



manejó de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral. Bogotá: MAVDT, 2005.

MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, Resolución 693 de 2007: Por la cual se establecen criterios y requisitos que deben ser considerados para los Planes de Gestión de Devolución de Productos Posconsumo de Plaguicidas. Bogotá: MAVDT, 2007.

http://chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/anacua_2/anacua_2.htm

http://www.chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/edpief_3/edpief_3.htm

http://chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/dcb_5/dcb_5.htm

http://chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/colemp_7/colemp_7.htm

http://chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/fasest_8/fasest_8.htm

www.epa.gov/

<http://www.q1.fcen.uba.ar/materias/ai/CGL1.pdf>

http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_465.htm

<http://www.monografias.com/trabajos12/conta/conta.shtm>

http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_465.htm

<http://www.monografias.com/trabajos12/conta/conta.shtml>

http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_de_gases

http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Cromatograf%C3%ADa_de_gases&oldid=3005331

http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_de_gases#Gas_portador



ANEXOS



ANEXO 1. Métodos EPA de Referencia. Medio magnético.

MÉTODOS EPA	DESCRIPCIÓN
Method 1311	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
Method 3510c	Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction.
Method 8141 ^a	Organophosphorus Compounds by Gas Chromatography: Capillary Column Technique

ANEXO 2. Desarrollo y Validación de un método instrumental para la determinación de Clorpirifos mediante cromatografía de gases de alta resolución con detección por ionización de llama. Medio Magnético (Copia Anexo 8 Manual de procedimientos para Cromatografía gaseosa)

ANEXO 3. Especificaciones del fabricante para el patrón de Clorpirifos. Medio Magnético.

ANEXO 9. Fichas de Seguridad para reactivos. Medio Magnético.



**ANEXO 2. DESARROLLO Y VALIDACION DE UN METODO INSTRUMENTAL
PARA LA DETERMINACIÓN DE CLORPIRIFOS MEDIANTE CROMATOGRAFIA
DE GASES DE ALTA RESOLUCIÓN CON DETECCIÓN POR IONIZACION DE
LLAMA**

**UNIVERSIDAD DE LA SALLE
LABORATORIO DE INGENIERIA AMBIENTAL Y SANITARIA**



DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO INSTRUMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE CLORPÍRIFOS MEDIANTE CROMATOGRFÍA DE GASES DE ALTA RESOLUCIÓN CON DETECCIÓN POR IONIZACIÓN DE LLAMA.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Al inicio de cualquier ensayo de determinación analítica de compuestos en un laboratorio se debe cumplir con consideraciones técnicas que demuestran la capacidad para el desarrollo del trabajo, así se debe tener definido un método o procedimiento que describa el ámbito de aplicación, los pasos a seguir en la realización del trabajo, el proceso calibración, los patrones y materiales de referencia, el tratamiento de los datos obtenidos, los cálculos y la expresión de los resultados, los criterios de aceptación ó rechazo y la incertidumbre de la medida.

En principio el proceso de realización de ensayos y calibraciones para determinación y análisis de un analito de interés incluye la selección de métodos y esta es responsabilidad y decisión del propio laboratorio. En este aspecto se pueden o usar métodos normalizados y reconocidos pero adecuados a las condiciones del laboratorio para lo que se deberá realizar una revalidación del método o se pueden desarrollar métodos propios que deben ser validados para demostrar la confiabilidad de los ensayos.

La validación de métodos de análisis esta enmarcada por las posibilidades técnicas al alcance del laboratorio, como disponibilidad de patrones de referencia confiables, equipos de medición con detectores de alta sensibilidad u otros que se constituyan como dificultades técnicas para la realización del análisis y la exactitud requerida, que puedan afectar la calidad y la fiabilidad de los resultados de los diferentes ensayos. Por lo tanto es requisito indispensable que exista un procedimiento comprensible, fácil de implementar y validado en donde se consideren factores como la respuesta lineal frente a diferentes concentraciones de analito, la exactitud, la selectividad, la precisión y la exactitud con el propósito de que la dispersión y variabilidad de los resultados sea la mas baja posible y



de esta manera la incertidumbre del método este bajo control frente a resultados obtenidos por otros laboratorios.

A continuación se dan algunas definiciones importantes y que deben tenerse en cuenta en el proceso de validación de un método de análisis:

DESARROLLO DE MÉTODOS PARA ANÁLISIS

El desarrollo de un método de análisis consiste en realizar los pasos necesarios de ajuste de cada una de las variables involucradas durante el tratamiento de la muestra así como de los parámetros instrumentales para la determinación del analito en estudio.

CALIBRACIÓN

La calibración es un conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre las magnitudes que indique un instrumento de medición o un sistema de medición, o valores representados por una medida materializada o por un material de referencia y los valores correspondientes determinados por medio de los patrones.

VALIDACIÓN DE MÉTODOS

La validación es la confirmación mediante el suministro de una evidencia objetiva que se han cumplido los requisitos para una utilización a aplicación específica prevista. El objetivo de la validación de un método es confirmar y documentar que los resultados producidos por una técnica analítica determinada en análisis de productos específicos son confiables. De esta manera en un proceso de validación deben considerarse los parámetros de selectividad, linealidad, precisión, exactitud, sensibilidad y robustez.

SELECTIVIDAD O ESPECIFICIDAD

Este parámetro se refiere a la propiedad del método de producir una señal o respuesta medible debida solo a la presencia del analito de interés y libre de interferencias de otros componentes presentes o generados en la matriz de estudio.



LINEALIDAD

En un método analítico la linealidad se refiere a la proporcionalidad entre la concentración de analito y su respuesta en un sistema de detección definido. Junto a este parámetro se determina también el rango lineal o intervalo de concentraciones máxima y mínima dentro de las cuales se prueba que el método es lineal.

PRECISIÓN

La precisión cuantifica la dispersión de las medidas alrededor del punto medio o valor central y corresponde al grado de concordancia entre los diferentes ensayos individuales cuando el método por validar se aplica repetidamente con alícuotas provenientes de una muestra homogénea.

Matemáticamente la precisión se expresa como la desviación estándar (σ) o más comúnmente como la desviación estándar relativa (RDS por su sigla en inglés) o por el coeficiente de variación (CV):

$$\sigma = ((\sum X_i - X_{\text{prom}}) / (n - 1))^{1/2}$$

$$X_{\text{prom.}} = \sum X_i / n$$

$$\text{RDS} = \sigma \cdot 100 / X_{\text{prom}}$$

INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

Parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que en forma razonable se le podrían atribuir a la magnitud por medir.

REPETIBILIDAD

Cercanía entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas en las mismas condiciones de medición, las cuales incluyen el mismo procedimiento, la misma muestra, el mismo observador, en mismo instrumento de



medición en las mismas condiciones, el mismo lugar y la repetición del análisis dentro de un periodo de tiempo corto.

REPRODUCIBILIDAD

Cercanía entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas bajo condiciones de medición diferentes, las cuales incluyen entre otras; el principio de medición, el método de medición, el observador, el instrumento de medición, el patrón de referencia, el lugar, las condiciones de uso y el tiempo.

2. METODOLOGÍA

2.1. DESARROLLO DE UN MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINACIÓN DE CLORPÍRIFOS.

El desarrollo del método cromatográfico para determinación y análisis de clorpirifos se realizó en un equipo de cromatografía de gases Trace GC Ultra marca Thermo finnigan con detector de ionización de llama (GC-FID). Este equipo tiene adaptado un autoinyector AI 3000 marca Thermo con una jeringa de inyección marca Hamilton de 10 μ L de capacidad. La columna utilizada para la separación cromatográfica fue una columna capilar para propósitos generales marca Restek y codificada como Rtx - 5 con una fase de 5% difenil – 95% dimetilpolisiloxano de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.50 μ m de diámetro de fase, esta columna es estable hasta una temperatura de 340 °C.

A partir de un estándar de referencia de clorpirifos de 1000 mg/L marca Restek se preparó una solución de trabajo de clorpirifos en diclorometano de una concentración de 500 mg/L de tal manera que bajo condiciones definidas de operación de análisis del equipo de cromatografía como flujo de gas transportador y temperaturas para el inyector, el detector y el horno se produjera una señal simétrica, definida y distinguible con respecto al solvente de dilución. Bajo estas condiciones se realizaron 8 repeticiones del análisis de la solución y se determinó la repetibilidad de la señal producida por el



clorpirifos y el tiempo de retención del compuesto con los tiempos de inicio y final del pico eluido.

2.2. VALIDACION DEL METODO DE ANALISIS INSTRUMENTAL PARA LA DETERMINACION DE CLORPIRIFOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES Y DETECCION MEDIANTE IONIZACION POR LLAMA.

Para el proceso de validación del método instrumental de análisis de clorpirifos se determinaron los siguientes parámetros:

2.2.1. Selectividad o especificidad: el estudio en este caso consistió en la determinación de pureza y homogeneidad del pico como respuesta al analito y su asociación a tres diferentes concentraciones de clorpirifos puro en diclorometano (500, 200 y 75 mg/L) preparadas a partir de un estándar de referencia de 1000 mg/L. En estos ensayos se tomó como referencia el tiempo de retención al cual se presentó la respuesta generada por el compuesto puro y su comparación con el cromatograma al inyectar en el sistema de análisis solución sin muestra (blanco: diclorometano). Este análisis se realizó bajo dos condiciones diferentes de temperatura del horno establecidas para el equipo de cromatografía. Una de las condiciones establecidas fue aquella sugerida por el distribuidor del plaguicida y la siguiente condición de temperatura de separación se creó a partir de los primeros resultados pero teniendo en cuenta la posibilidad de reducción del tiempo de análisis. En cada caso se realizaron inyecciones de 1 μ L de solución.

2.2.2. Linealidad:

- **Rango lineal:**
- **Pendiente**
- **Intercepto**
- **Coefficiente de regresión**

Para su determinación se tomaron en cuenta los resultados de los análisis anteriores en donde se observaron las respuestas en el sistema de detección, en estas se determinaba si a niveles de baja concentración aún se detecta el compuesto y si a niveles de alta



concentración se conserva la simetría del pico cromatográfico correspondiente al clorpirifos. Así se fijaron como soluciones de trabajo para la curva de calibración concentraciones de plaguicida de 500, 250, 200, 125 y 75 mg/L. Estas fueron preparadas también a partir de la disolución de un estándar de referencia de clorpirifos de 1000 mg/L y calculando los volúmenes de solución estándar y de solvente necesarios para la preparación de las soluciones de trabajo a partir de la ecuación:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

V1= volumen inicial, C1 = concentración inicial, V2*= volumen final y C2 = concentración final.

Las soluciones de trabajo se inyectaron 8 veces bajo las condiciones cromatográficas en las que se obtuvo un menor tiempo de análisis de retención del plaguicida 2.2.1. Posteriormente, con ayuda del programa Xcalibur el cual es un software de soporte para manejo del equipo de cromatografía y plataforma para la adquisición, análisis y manejo de datos, se realizó el proceso de integración del área bajo el pico cromatográfico para cada cromatograma obtenido en los análisis realizados a cada concentración de trabajo.

Con los datos colectados se determino sobre los puntos individuales sin promediar por el método de los mínimos cuadrados la ecuación de trabajo para la curva de calibración **Y = a X + b**:

$$a = ((\sum X_i Y_i) - ((\sum X_i \sum Y_i) / n)) / (\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n))$$

$$b = \sum Y_i - b \sum X_i / n$$

Siendo a y b los estimadores de la pendiente y la ordenada al origen respectivamente, n el número de mediciones, Xi la concentración e Yi el valor medido (en unidades de área) en el ensayo i correspondiente. Para evaluar el ajuste al modelo lineal propuesto se determino el coeficiente de regresión lineal:

$$r = ((\sum X_i Y_i) - ((\sum X_i \sum Y_i) / n)) / ((\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n) (\sum Y_i^2 - ((\sum Y_i)^2 / n)))^{1/2}$$



Se realizó una prueba estadística (test de student), en el cual se calculo el valor de t_r con $n - 2$ grados de libertad (n = numero de mediciones) y se compara con el valor t tabulado para el nivel de confianza requerido. En este caso en la hipótesis nula se estableció una no correlación entre X y Y a un nivel de confianza establecido y la hipótesis alterna estableció la correlación entre los valores de X y Y a este mismo nivel de confianza. Si el valor obtenido para t_r es mayor que el t_{tabla} se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna siendo la correlación lineal positiva.

$$t_r = |r| (n - 2)^{1/2} / (1 - r^2)^{1/2}$$

Los límites de confianza para el estimador de la pendiente (a) y el intercepto se calcularon en función de su varianza como:

$$\text{Limite de confianza de } a: LCa = a \pm t S_a$$

$$S_a = ((S^2_{xy} / (\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n))))^{1/2}$$

$$S^2_{xy} = ((\sum Y_i^2) - (b \sum Y_i) - (a \sum X_i Y_i)) / (n-2)$$

$$\text{Limite de confianza de } b: LCb = b \pm t S_b$$

$$S_b = ((S_a^2) (\sum X_i^2 / n))^{1/2}$$

En donde; S_a = Varianza de la pendiente, S_b = varianza del intercepto, t = valor de t_{tablas} con $n-2$ grados de libertad.

2.2.3. Precisión: la determinación de este parámetro se realizó sobre el sistema evaluando la dispersión de los resultados en unidades de área de ocho inyecciones para cada uno de los niveles de concentración de la curva de calibración. De esta manera se calculo el estimador de la desviación estándar (σ) y la desviación estándar relativa (**RDS**):

$$\sigma = ((\sum X_i - X_{\text{prom}}) / (n - 1))^{1/2}$$

$$X_{\text{prom.}} = \sum X_i / n$$

$$\text{RDS} = \sigma \cdot 100 / X_{\text{prom}}$$

2.2.4. Sensibilidad: en este caso se realizaron 10 inyecciones de muestra blanco (diclorometano), se midió la señal del fondo (relación señal ruido) mediante la integración



de la respuesta producida en el tiempo de elución del pico cromatográfico determinado en un ensayo anterior para el nivel de mayor concentración de clorpirifos 2.1. Posteriormente se determino el límite de detección y el límite de cuantificación del método de análisis instrumental mediante las ecuaciones:

$$\text{Limite de detección} = (Y_{\text{blanco}} + 3 \sigma_{\text{blanco}}) / a$$

$$\text{Limite de cuantificación} = (Y_{\text{blanco}} + 10 \sigma_{\text{blanco}}) / a$$

3. RESULTADOS

3.1. DESARROLLO DE UN MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINACIÓN DE CLORPÍRIFOS.

Las condiciones cromatográficas para determinación de clorpirifos mediante GC-FID, se seleccionaron con base en las recomendaciones dadas por el productor y distribuidor de plaguicidas como estándares de referencia. Las siguientes fueron las condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis:

Volumen de inyección: 1.0 μ L (modo splitless)

Temperatura del inyector: 250 °C

Temperatura del detector: 280 °C

Gas carrier: Nitrógeno a un flujo constante de 0.8 mL / min.

Gas combustible: Aire: 300 mL / min.

Hidrógeno : 30 mL/min

Gas Make up: Argon/metano: 35 mL / min.

Temperatura del horno: inicio 60 °C durante 5 min. luego un gradiente de 5 °C/min hasta 280 °C y una permanencia a esta temperatura de 6.0 min., para un tiempo total de análisis de 55 min.

Bajo las anteriores condiciones de análisis se obtuvo un pico cromatográfico correspondiente al clorpirifos en un tiempo de 38.95 min. Con el fin de disminuir el tiempo

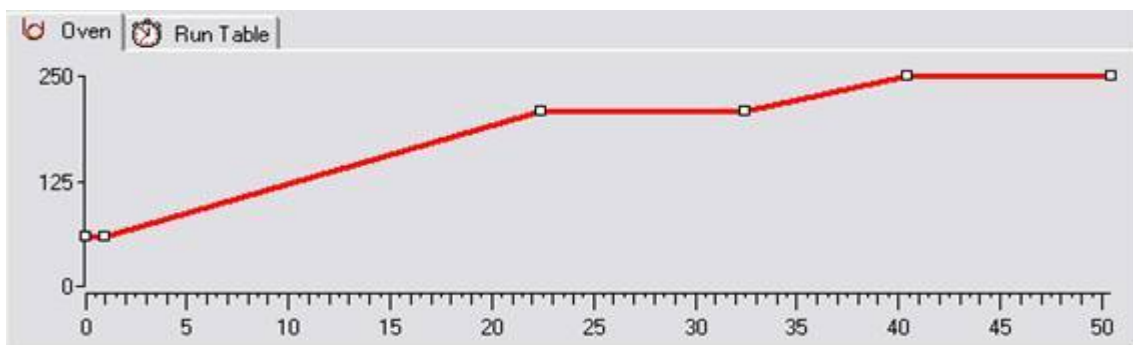


**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

de análisis se realizaron algunas variaciones únicamente a la condiciones cromatográficas establecidas para la temperatura de trabajo del horno:

Temperatura del horno: inicio 60 °C durante 1 min. luego un gradiente de 7 °C/min. hasta 210 °C y una permanencia a esta temperatura de 10 min., se realiza nuevamente un gradiente de temperatura a 5 °C/min hasta 250 °C con una permanencia a esta temperatura de 10 min. para un tiempo total de análisis de 40 min.

Figura N° 1. Programa de temperatura utilizado para la determinación de clorpirifos mediante GC-FID.



Bajo estas condiciones cromatográficas de análisis se obtuvo un pico cromatográfico correspondiente al clorpirifos en un tiempo de retención aproximado de 27.62 min. por lo que se selecciona este como el método para determinación y análisis de clorpirifos ya que con respecto al anterior método se obtiene un menor tiempo de análisis.

Tabla N° 1. Repetibilidad de los tiempos de retención de clorpirifos analizado bajo las mismas condiciones cromatográficas de separación.

Tiempo de retención (min.)	Tiempo de inicio de elución (min.)	Tiempo final de elución del compuesto (min.)
27.63	27.52	27.70
27.61	27.49	27.69
27.62	27.50	27.68
27.62	27.49	27.68
27.62	27.49	27.69
27.61	27.50	27.68
27.61	27.50	27.68



27.61	27.49	27.68
-------	-------	-------

3.2. VALIDACION DEL METODO DE ANALISIS INSTRUMENTAL PARA LA DETERMINACION DE CLORPIRIFOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES Y DETECCION MEDIANTE IONIZACION POR LLAMA.

Bajo las condiciones cromatográficas determinadas en el numeral 3.1. se realizaron los análisis correspondientes para la validación del método.

3.2.1. Selectividad o especificidad

Mediante el análisis cromatográfico de la inyección de 1 µL de las soluciones de trabajo de clorpirifos en diclorometano y su correlación con los resultados con el blanco se confirmo que el plaguicida produce una señal o respuesta a un tiempo aproximado de 27.62 min. Las diferentes repeticiones del análisis del clorpirifos a una misma concentración producen un cromatograma con un pico simétrico y homogéneo, sin problemas de coleo ni hombros. De igual manera se determino que existe una correlación positiva entre la concentración del plaguicida analizado y la respuesta del detector generada por este, además a diferentes concentraciones se confirmo la conservación de la simetría y homogeneidad de la señal generada por el compuesto y la repetibilidad de los tiempos de retención. Así se puede concluir entonces que el método de análisis instrumental creado es selectivo y específico para el clorpirifos.

Tabla N° 2. Repetibilidad del tiempo de retención y respuesta del detector FID a diferentes concentraciones en análisis realizados bajo las mismas condiciones cromatográficas de separación.

Concentración de clorpirifos en diclorometano (mg/L)	Tiempo de retención (min.)	Área
500	27.63	384456
	27.61	388064
	27.62	402667
	27.62	391969
	27.62	431323



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

	27.61	430959
	27.61	428325
	27.61	420024
200	27.59	151630
	27.59	169809
	27.60	177811
	27.60	173902
	27.58	175552
	27.58	183512
	27.59	186248
	27.59	186233
75	27.59	19126
	27.58	17979
	27.59	16814
	27.59	18281
	27.60	22778
	27.68	18626
	27.58	20851
	27.57	18107

El análisis de clorpirifos se realizó también bajo condiciones de temperatura del horno descritas en el numeral 3.1. (Para un tiempo de análisis de 55 minutos) y al comparar estos resultados con los obtenidos para un blanco (diclorometano) bajo las mismas condiciones cromatográficas se observa que se obtiene solo una señal o pico cromatográfico lo que demuestra que el compuesto no se ha degradado y confirma su pureza.

3.2.2. Linealidad:

Los resultados de los análisis cromatográficos realizados a las soluciones de trabajo para la determinación de la curva de calibración de clorpirifos, en el rango lineal definido entre



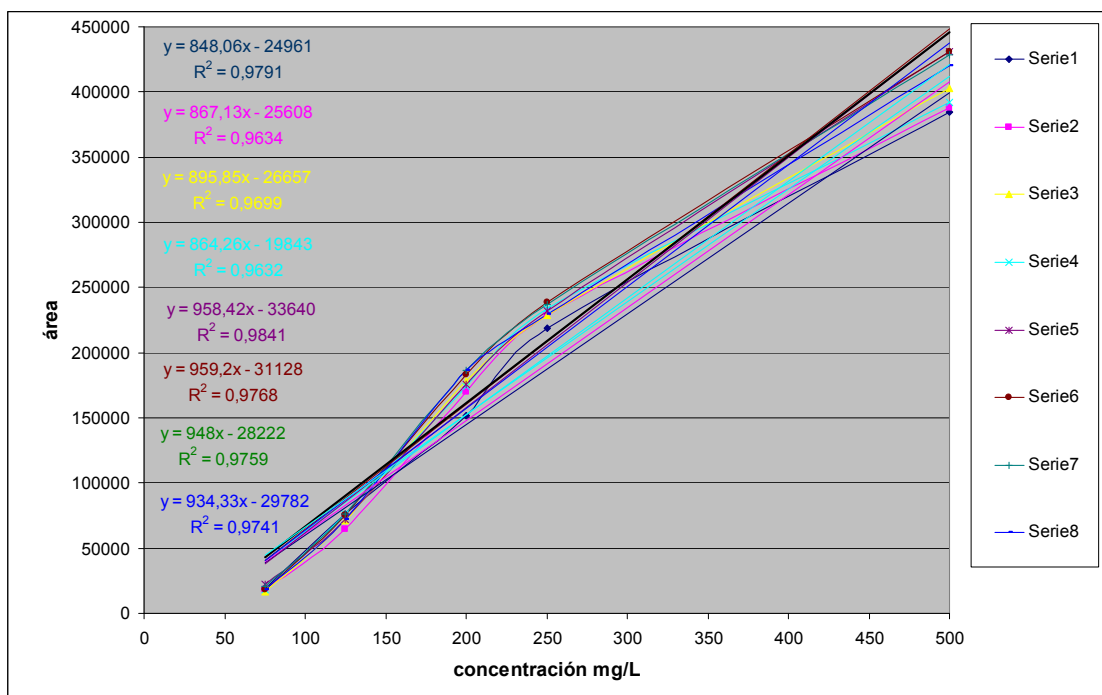
DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

75 mg/L hasta 500 mg/L, se observan a continuación y sus gráficos correspondientes en la figura N° 2:

Tabla N° 3. Resultados de la curva de calibración para determinación de clorpirifos.

Concentración mg/L	Area							
500	384456	388064	402667	391969	431323	430959	428325	420024
250	218894	229080	228436	233956	232024	238650	237411	229515
200	151630	169809	177811	173902	175552	183512	186248	186233
125	76354	64228	71211	76573	72312	75689	76259	71691
75	19126	17979	16814	18281	22778	18626	20851	18107

Figura N° 2. Curvas de calibración obtenidas mediante CG-FID para determinación de clorpirifos.



Con los datos de las respuestas en unidades de área obtenidos para las diferentes concentraciones de clorpirifos (tabla N° 3) se realizaron los cálculos para la determinación de los parámetros de linealidad:

Tabla N° 4. Valores obtenidos para determinar los parámetros de linealidad.

Repetición N°	X	Y	X ²	Y ²	XY
---------------	---	---	----------------	----------------	----



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

1	500	384456	250000	1,47806E+11	192228000
	250	218894	62500	47914583236	54723500
	200	151630	40000	22991656900	30326000
	125	76354	15625	5829933316	9544250
	75	19126	5625	365803876	1434450
2	500	388064	250000	1,50594E+11	194032000
	250	229080	62500	52477646400	57270000
	200	169809	40000	28835096481	33961800
	125	64228	15625	4125235984	8028500
	75	17979	5625	323244441	1348425
3	500	402667	250000	1,62141E+11	201333500
	250	228436	62500	52183006096	57109000
	200	177811	40000	31616751721	35562200
	125	71211	15625	5071006521	8901375
	75	16814	5625	282710596	1261050
4	500	391969	250000	1,5364E+11	195984500
	250	233956	62500	54735409936	58489000
	200	173902	40000	30241905604	34780400
	125	76573	15625	5863424329	9571625
	75	18281	5625	334194961	1371075
5	500	431323	250000	1,8604E+11	215661500
	250	232024	62500	53835136576	58006000
	200	175552	40000	30818504704	35110400
	125	72312	15625	5229025344	9039000
	75	22778	5625	518837284	1708350
6	500	430959	250000	1,85726E+11	215479500
	250	238650	62500	56953822500	59662500
	200	183512	40000	33676654144	36702400
	125	75689	15625	5728824721	9461125
	75	18626	5625	346927876	1396950
7	500	428325	250000	1,83462E+11	214162500
	250	237411	62500	56363982921	59352750
	200	186248	40000	34688317504	37249600
	125	76259	15625	5815435081	9532375
	75	20851	5625	434764201	1563825
8	500	420024	250000	1,7642E+11	210012000
	250	229515	62500	52677135225	57378750
	200	186233	40000	34682730289	37246600
	125	71691	15625	5139599481	8961375
	75	18107	5625	327863449	1358025
Sumatoria	9200	7267329	2990000	2,06626E+12	2466306175

X: Concentración (mg/L), Y: Respuesta del detector (área).



CALCULO DE LA PENDIENTE ($Y = a X + b$)

$$a = ((\sum X_i Y_i) - ((\sum X_i \sum Y_i) / n)) / (\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n))$$

$$a = (2466306175) - ((9200 \times 7267329) / 40) / ((2990000 - (84640000 / 40))$$

$$a = 794820505 / 874000 = 909.40$$

CALCULO DEL INTERCEPTO

$$b = (\sum Y_i - b \sum X_i) / n$$

$$b = ((7267329 - (909.40 \times 9200)) / 40$$

$$b = -27478.8$$



Ecuación de la recta: $Y = a X + b$

$$Y = 909.4 X + (-27478.8)$$

CALCULO DEL COEFICIENTE DE DE REGRESIÓN

$$r = ((\sum X_i Y_i) - ((\sum X_i \sum Y_i) / n)) / ((\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n) (\sum Y_i^2 - ((\sum Y_i)^2 / n))^{1/2}$$

$$r = ((2466306175 - (9200 \times 7267329) / 40)) / ((2990000 - ((84640000 / 40)) (2,06626E+12 - ((5,2814E+13 / 40)))^{1/2}$$

$$r = 794820505 / ((874000) (7459100000000000))^{1/2} = 0.9844$$

Dado que el valor de r no es el mejor indicador del modelo lineal se realiza una prueba estadística (test de student), en la cual se calcula el valor de t_r con $n - 2$ grados de libertad (n = numero de mediciones) y se compara con el valor t tabulado para el nivel de confianza requerido.

Hipótesis nula: no existe correlación entre X y Y

Hipótesis alterna: existe correlación entre los valores de X y Y .

Test de student para r

Hipótesis nula: H_0 : No hay correlación lineal entre los datos de X y Y .

Hipótesis alterna: H_1 : Existe correlación lineal entre los datos de X y Y .



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

$$t_r \text{ calculado} = |r| (n - 2)^{1/2} / (1 - r^2)^{1/2}$$

$$t_r \text{ calculado} = 10.98441 (40 - 2)^{1/2} / ((1 - 0.9844^2))^{1/2}$$

$$t_r \text{ calculado} = 6.068 / 0.1760 = 34.48$$

En una tabla de valores de test de student se encuentran los siguientes valores para los niveles de confianza en paréntesis:

$$t \text{ tabla: } 2.712 (95 \%) \text{ y } 3.133 (99 \%)$$

De esta manera como $t_r \text{ calculado} > t_r \text{ tabla}$ se rechaza H_0 y se acepta H_1 ; existe correlación lineal entre los datos de X y Y.

Limites de confianza para la pendiente.

El límite de confianza para el estimador de la pendiente (a) se calcula en función de su varianza S_a :

$$S_a = ((S^2_{xy} / (\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n))))^{1/2}$$

$$S^2_{xy} = ((\sum Y_i^2) - (b \sum Y_i) - (a \sum X_i Y_i)) / (n-2)$$

Por lo tanto:

$$S^2_{x,y} = (2,06626E+12 - (27478.12 \times 7267329) - (909.40 \times 2466306175)) / 38$$

$$S^2_{x,y} = -9902404575 \text{ (valor absoluto)}$$

$$S_a = (9902404575 / (2990000 - (84640000 / 40)))^{1/2}$$

$$S_a = (9902404575 / (874000))^{1/2} = (11329)^{1/2} = 106.43$$

Por lo que los limites de confianza del estimador de la pendiente son:

$$\text{Intervalo de confianza de } a = LCa = a \pm t S_a$$

$$LCa = 909.4 \pm 3.133 (106.43)$$

$$LCa = 909.4 \pm 333.44$$



Limites de confianza para el intercepto

El límite de confianza para el estimador de la ordenada al origen (b) se calcula en función de su varianza S_b :

$$S_b = ((S_a^2) (\sum Xi)^2 / n))^{1/2}$$

$$S_b = ((106.43)^2 (2990000 / 40))^{1/2}$$

$$S_b = (11327.34 \times 74750)^{1/2} = 29098$$

Intervalo de confianza de b: $LCb = b \pm t S_b$

$$LCb = 27478.12 \pm 3.133 \times 29098$$

$$LCb = 27478.12 \pm 91165$$

3.2.3. PRECISIÓN INSTRUMENTAL DEL METODO

Los resultados de la determinación de este parámetro se realizaron sobre el sistema evaluando la dispersión de los valores de área obtenidos para ocho inyecciones en cada uno de los niveles de concentración de la curva de calibración.

Tabla N° 5. Calculo de la desviación estándar como factor de evaluación de la precisión del método CG-FID para determinación de clorpirifos.

Concentración mg/L	Area								Area promedio	Desviación estándar	DER
500	384456	388064	402667	391969	431323	430959	428325	420024	364254	20150	5,53
250	218894	229080	228436	233956	232024	238650	237411	229515	205357	6193	3,02
200	151630	169809	177811	173902	175552	183512	186248	186233	156100	11370	7,28
125	76354	64228	71211	76573	72312	75689	76259	71691	64938	4212	6,49
75	19126	17979	16814	18281	22778	18626	20851	18107	16960	1888	11,13

3.2.4. SENSIBILIDAD DEL MÉTODO

Para la determinación de los parámetros de sensibilidad del método se inyectó en el sistema cromatográfico muestra blanco (diclorometano) y se realizó el análisis bajo las condiciones cromatográficas seleccionadas. El análisis se realizo de esta manera para 10



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

repeticiones de muestra blanco y en cada una se midió la señal del fondo (relación señal ruido) en el rango de tiempo de elución del pico que va desde 27.59 min. hasta 27.720 min., Tabla N° 6.

Tabla N° 6. Valores de área obtenidos para la inyección de muestras de blanco de análisis para determinación de clorpirifos mediante GC-FID

Blanco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Promedio	σ
Área	4209	3062	5446	4009	6436	4857	5297	4783	4537	4326	4696.1	914.4

σ : Desviación estándar.

Calculo del límite de detección del método instrumental de análisis

La ecuación para el cálculo del límite de detección para la determinación de clorpirifos mediante CG-FID es:

$$LD = (Y_{\text{blanco}} + 3 \sigma_{\text{blanco}}) / a$$

Sin embargo como se obtuvo un valor del intercepto de (-27478.8) la ecuación de trabajo para esta determinación será:

$$LD = ((Y_{\text{blanco}} + 3 \sigma_{\text{blanco}}) + 27478.8) / a$$

$$LD = 4696.1 + 3 (914.4) = 7439.2 \text{ en unidades de área}$$

$$LD = (7439.2 + 27478.8) / 909.4 = 38.4 \text{ mg/L}$$

Calculo del límite de cuantificación del método instrumental de análisis

La ecuación para el cálculo del límite de cuantificación para la determinación de clorpirifos mediante CG-FID es:

$$LD = (Y_{\text{blanco}} + 10 \sigma_{\text{blanco}}) / a$$

Sin embargo como se obtuvo un valor del intercepto de (-27478.8) la ecuación de trabajo para esta determinación será:

$$LD = ((Y_{\text{blanco}} + 10 \sigma_{\text{blanco}}) + 27478.8) / a$$



$$LD = 4696.1 + 10 (914.4) = 13839.8 \text{ en unidades de área}$$

$$LD = (13839.8 + 27478.8) / 909.4 = 45.4 \text{ mg/L}$$

4. BIBLIOGRAFIA.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Como implementar un sistema de gestión práctico y eficaz en laboratorios de ensayo y calibración. Bogotá: ICONTEC 2004.

Miller, J.N., Miller, J.C. Estadística para química analítica. E.U., 1993, Addison – Wesley iberoamerican S.A. segunda edición. pp 87 - 119

Swartz, M.E.; Krull, I.S. Analytical method development and validation. Waters. New York, 1997, Marcel Dekker, INC. pp 25-65.

Quatrocchi, O.A.; Abelaira, S.I.; Lara, R.F. Introducción a la HPLC. Aplicación y práctica. Argentina, 1992, Artes graficas Farro. pp 267 – 328.



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

ANEXO 3. Especificaciones del fabricante para el patrón clorpirifos.

Patron Solo Clorpirifos

1-3

Material Safety Data Sheet

Revision Date: 02/22/05

RESTEK

Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellefonte, PA 16823-8812
(814) 353-1300
(800) 356-1688 Fax: (814) 353-1309

I. PRODUCT IDENTIFICATION

Catalog Number / Product Name: 32212, 32212-5XX, & 32312 / Chlorpyrifos Standard
Revision Number: 2
Prior Version Date: 11/19/01
Intended use: For Laboratory use only

II. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS AND CONTROL PARAMETERS:

Chemical Name	CAS #	% Composition	IDLH	ACGIH STEL	ACGIH TLV-TWA	OSHA Exposure Limits
methanol	67-56-1	99.900000	6000 ppm	250 ppm STEL	200 ppm TWA	200 ppm TWA; 260 mg/m ³ TWA
chlorpyrifos	2921-88-2	0.100000	ND		No TLV	No PEL established

III. HAZARDS IDENTIFICATION

Routes of Entry: Inhalation, Contact, Ingestion
Target Organs Potentially Affected by Exposure: skin, eyes, CNS, GI tract, respiratory system
Chemical Interactions That Change Toxicity: None Known

Immediate (Acute) Health Effects by Route of Exposure:

Inhalation Irritation: Can cause moderate respiratory irritation, dizziness, weakness, fatigue, nausea and headache.
Inhalation Toxicity: Harmful! Can cause systemic damage (see "Target Organs") Methanol can cause central nervous system depression and overexposure can cause damage to the optic nerve resulting in visual impairment or blindness.

Skin Contact: Can cause moderate skin irritation, defatting, and dermatitis. Not likely to cause permanent damage.
Eye Contact: Can cause moderate irritation, tearing and reddening, but not likely to permanently injure eye tissue.
Ingestion Irritation: Irritating to mouth, throat, and stomach. Can cause abdominal discomfort, nausea, vomiting and diarrhea. Highly toxic and may be fatal if swallowed.
Ingestion Toxicity: Toxic if swallowed. May cause target organ failure and/or death.

Long-Term (Chronic) Health Effects:

Carcinogenicity: No data.
Reproductive and Developmental Toxicity: No data available to indicate product or any components present at greater than 0.1% may cause birth defects.
Mutagenicity: No data available to indicate product or any components present at greater than 0.1% is mutagenic or genotoxic.
Inhalation: Upon prolonged and/or repeated exposure, can cause moderate respiratory irritation, dizziness, weakness, fatigue, nausea and headache. Harmful! Can cause systemic damage upon prolonged and/or repeated exposure (see "Target Organs")
Skin Contact: Upon prolonged or repeated contact, can cause moderate skin irritation, defatting, and dermatitis. Not likely to cause permanent damage.
Ingestion: Toxic if swallowed. May cause target organ failure and/or death.

32212, 32212-5XX, & 32312 / Chlorpyrifos Standard

Page 1 of 4



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

2-3

Material Safety Data Sheet

Revision Date: 02/22/05

Handling Technical Measures and Precautions:

Toxic or severely irritating material. Avoid contacting and avoid breathing the material. Use only in a well ventilated area. Use spark-proof tools and explosion-proof equipment

Storage Technical Measures and Conditions:

Store in a cool dry ventilated location. Isolate from incompatible materials and conditions. Keep container(s) closed. Keep away from sources of ignition

Recommended storage:

Refrigerate.

VIII. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Engineering Measures:	Local exhaust ventilation is recommended when generating excessive levels of vapors from handling or thermal processing.
Respiratory Protection:	Respiratory protection may be required to avoid overexposure when handling this product. General or local exhaust ventilation is the preferred means of protection. Use a respirator if general room ventilation is not available or sufficient to eliminate symptoms. If an exposure limit is exceeded or if an operator is experiencing symptoms of inhalation overexposure as explained in Section III, provide respiratory protection.
Eye Protection:	Wear chemically resistant safety glasses with side shields when handling this product. Do not wear contact lenses.
Skin Protection:	Wear protective gloves. Inspect gloves for chemical break-through and replace at regular intervals. Clean protective equipment regularly. Wash hands and other exposed areas with mild soap and water before eating, drinking, and when leaving work
Gloves:	No information available

IX. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Odor:	Mild
Solubility in Water:	Moderate; 50-99%
Vapor Density:	1.1
Melting Point:	-98 °C Melting Point
Specific Gravity:	0.791-0.792 g/cm ³ at 20 °C

X. STABILITY AND REACTIVITY

Stability:	Stable under normal conditions.
Materials to Avoid/Chemical Incompatibility:	Strong oxidizing agents
Hazardous Decomposition Products:	Carbon dioxide, Carbon monoxide

XI. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Component Toxicology Data (NIOSH):		
Chemical Name	CAS Number	LD50/LC50
Methanol	67-56-1	Inhalation LC50 Rat: 64000 mg/kg/4H; Oral LD50 Rat: 5628 mg/kg; Oral LD50 Mouse: 7300 mg/kg; Dermal LD50 Rabbit: 15800 mg/kg

Component Carcinogenic data (OSHA):

XII. ECOLOGICAL INFORMATION

Overview:	Moderate ecological hazard. This product may be dangerous to plants and/or wildlife.
Mobility:	No data
Persistence:	No data
Bioaccumulation:	No data
Degradability:	Biodegrades slowly.


32212, 32212-5XX, & 32312 / Chlorpyrifos Standard

Page 3 of 4



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

3-3



110 Benner Circle
Bellefonte, PA 16823-8812
Tel: (800) 356-1688
Fax: (814) 353-1309

CERTIFICATE OF ANALYSIS

FOR LABORATORY USE ONLY - READ MSDS PRIOR TO USE

Catalog No.: 32212 Lot No.: A037546
Description: Chlorpyrifos Standard
Expiration Date: September 2008 Storage: Refrigerate

Elution Order	Compound	CAS#	Percent Purity ²	Concentration ³	Percent Uncertainty ⁴
1	Chlorpyrifos (Dursban)	2921-88-2	99%	1000 ug/mL	+/- 0.1
	Solvent: Methanol	67-56-1	99%		

Column:
30m x .25mm x .5um
Rtx-5 (cat.# 10238)

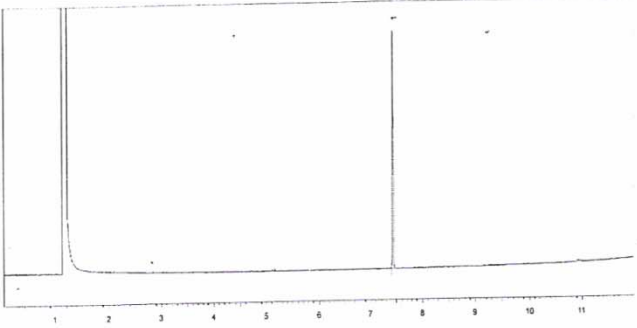
Carrier Gas:
hydrogen @ 40 cm/sec

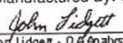
Temp. Program:
150°C to 330°C @ 15°C/min.

Inj. Temp:
250°C


Det. Temp:
330°C

Det. Type:
FID



Manufactured By: GD

John Lidgett - O.R. Analyst

1 Expiration date of the unopened ampul stored at recommended temperature.
2 Purity was determined by one or more of the following techniques: GC/FID, HPLC, GC/ECD, GC/MS. Value rounded to the nearest LOWER whole percentage. In addition to detectors listed above, chemical identity and purity are confirmed using 1 or more of the following: MS, DSC, solid probe MS, GC/FPD, GC/NPD, GC/TC, FTIR, melting point, refractive index, and Karl Fisher. See data pack or contact Restek for further details.
3 Based upon gravimetric preparation with balance calibration verified using NIST traceable weights (7 mass levels).
4 Percent Uncertainty based upon balance AND ASTM Class A volumetric glassware accuracy.



Manufactured Under Restek's ISO
9001 Registered Quality System
Certificate #FM80397

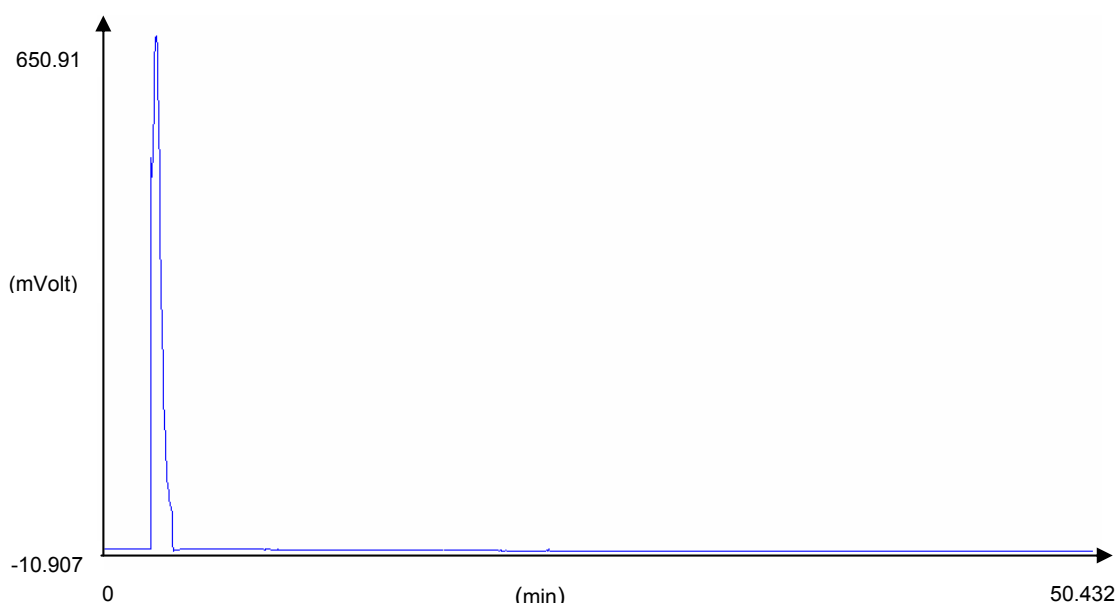
Page 1 1



ANEXO 4. Cromatogramas de las pruebas TCLP.

PRUEBA # 1

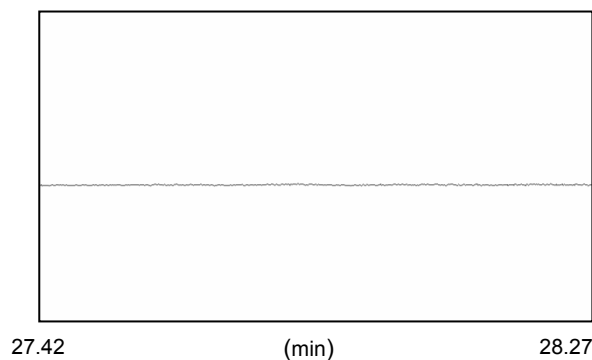
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 1
Chromatogram : Tclp 1
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 2
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 02/01/2008 16:08 Printed : 02/01/2008 16:59
Sample ID : Tclp 1 (# 177)



**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.95
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.97
pH después de la Filtración	4.94
Volumen después de la Extracción (ml)	63
Volumen después de la Concentración (ml)	2

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

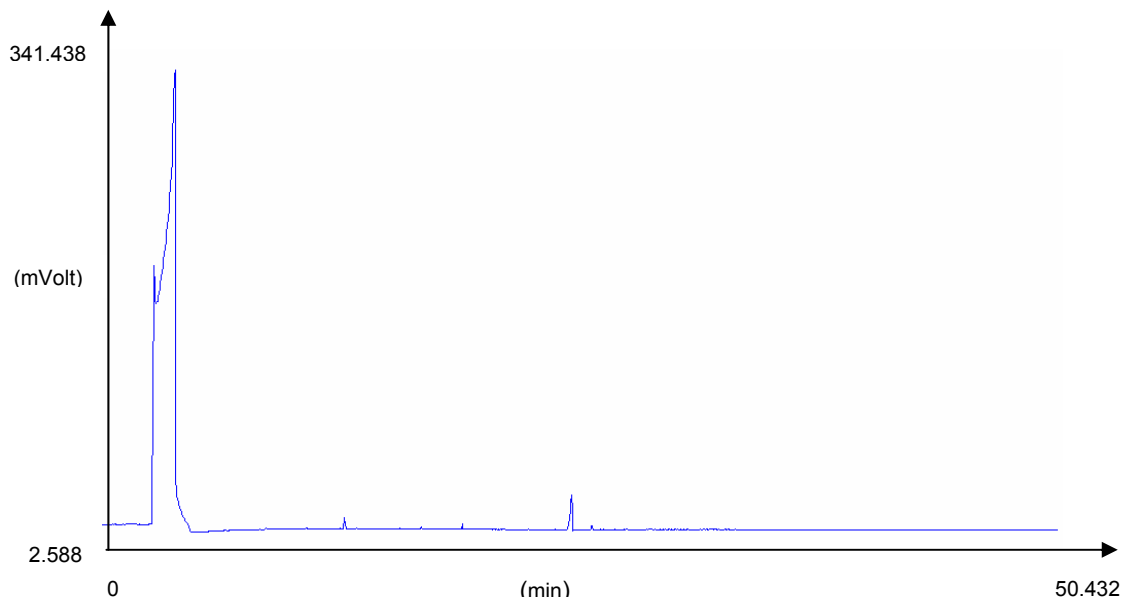




DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

PRUEBA # 2

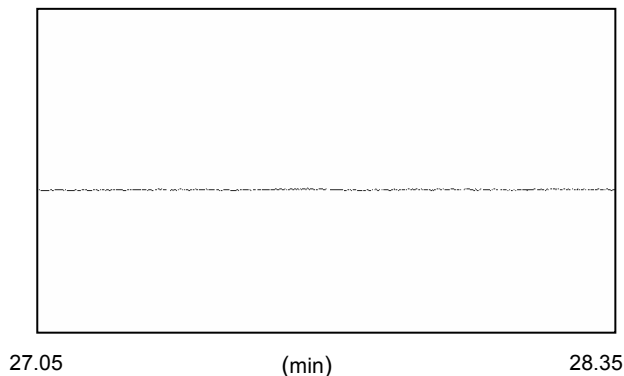
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 2
Chromatogram : Prueba tclp 2f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 7
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 22:33 Printed : 15/01/2008 23:24
Sample ID : Prueba tclp 2f (# 193) Channel : (Channel 1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.98
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.96
pH después de la Filtración	4.95
Volumen después de la Extracción (ml)	65
Volumen después de la Concentración (ml)	1.35

Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.

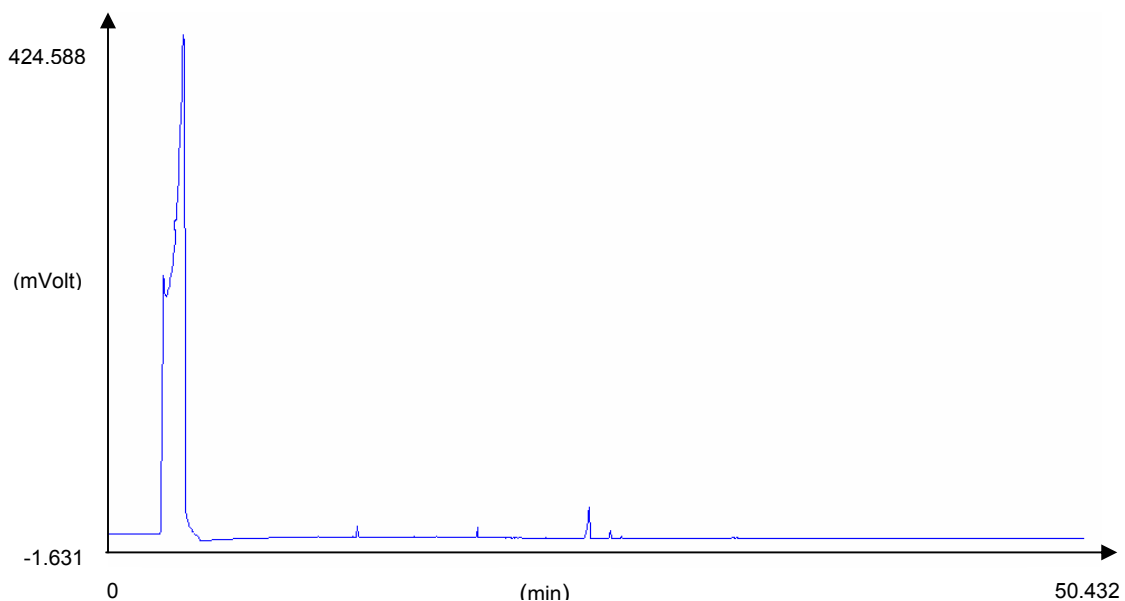




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 3

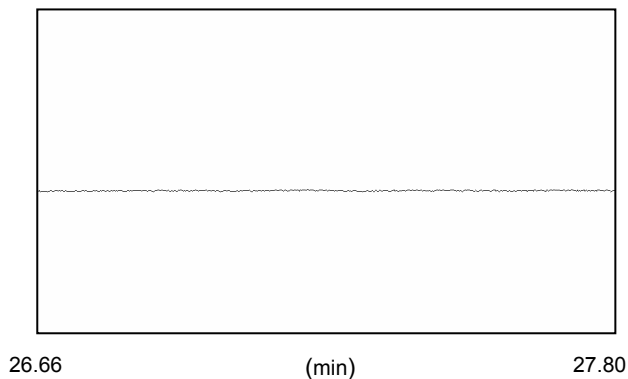
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 3
Chromatogram : Prueba tclp 3f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 8
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 23:30 Printed : 16/01/2008 00:21
Sample ID : Prueba tclp 3f (# 194) Channel : (Channel 1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



Datos de confiabilidad durante el procedimiento.

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.94
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.97
pH después de la Filtración	4.95
Volumen después de la Extracción (ml)	73
Volumen después de la Concentración (ml)	0.8

Ampliación del tiempo de retención para el i.a Clorpirifos.

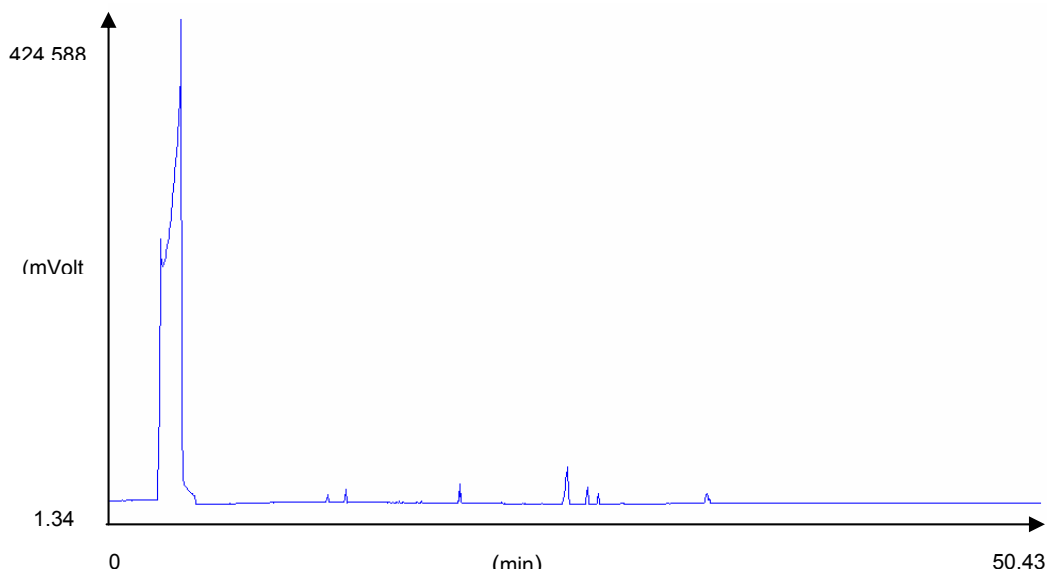




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 4

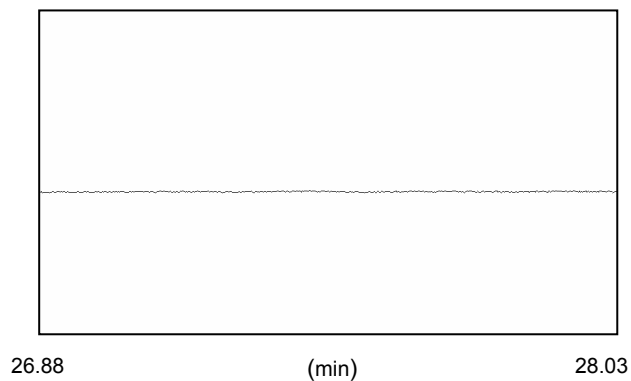
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 1 Extracción
1.5L.mth
Chromatogram : Prueba TCLP 4f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 1
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 16/01/2008 17:01 Printed : 16/01/2008 17:52
Sample ID : Prueba TCLP 4f (# 1) Channel : (Channel 1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.97
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.96
pH después de la Filtración	5.04
Volumen después de la Extracción (ml)	65
Volumen después de la Concentración (ml)	2.7

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

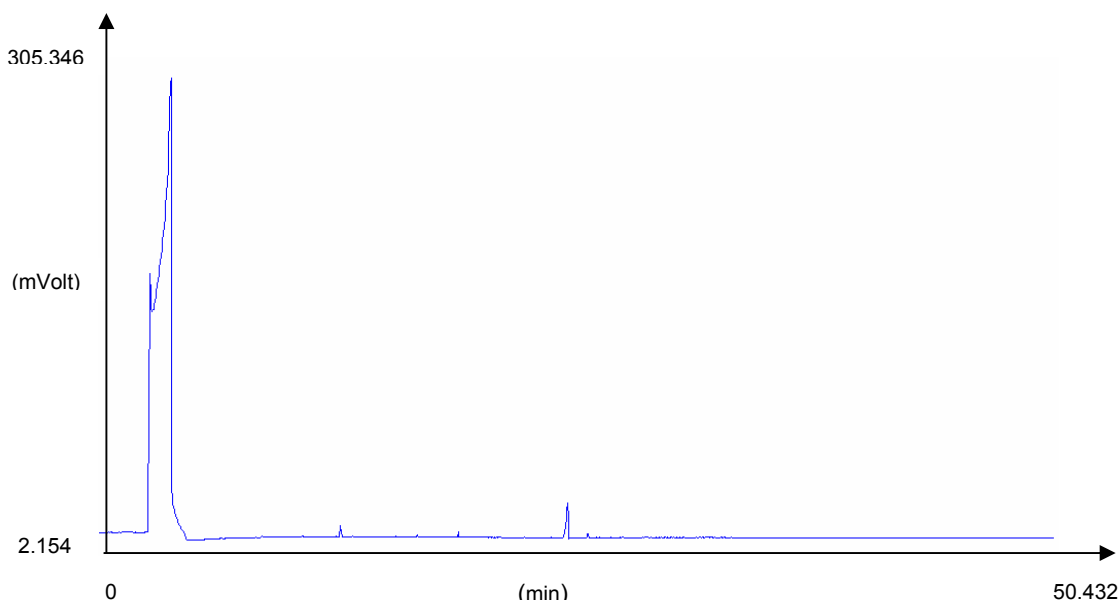




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 5

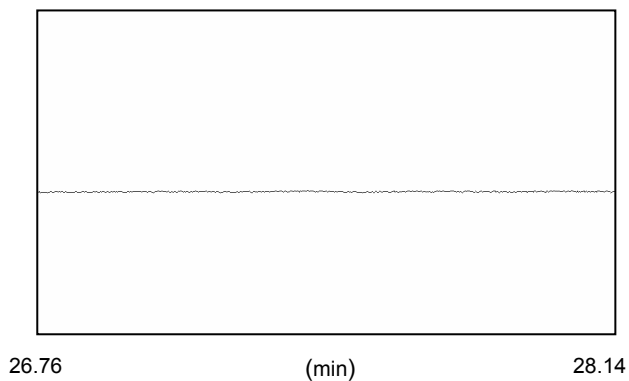
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 5
Chromatogram : Prueba TCLP 5f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 2
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 16/01/2008 17:58 Printed : 16/01/2008 18:49
Sample ID : Prueba TCLP 5f (# 2) Channel : (Channel 1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.93
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.95
pH después de la Filtración	4.96
Volumen después de la Extracción (ml)	68
Volumen después de la Concentración (ml)	1.8

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

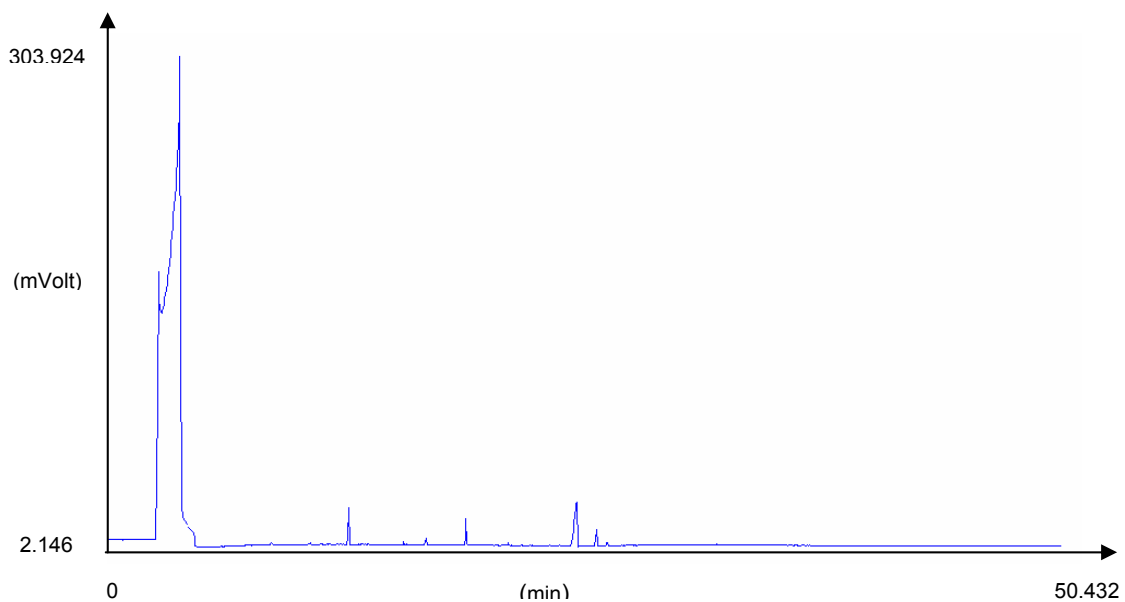




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 6

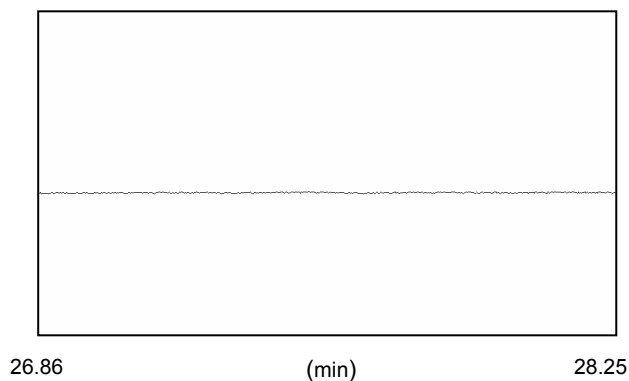
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 6
Chromatogram : Prueba TCLP 6f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 3
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 16/01/2008 18:56 Printed : 16/01/2008 19:46
Sample ID : Prueba TCLP 6f (# 3) Channel : (Channel 1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.98
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.97
pH después de la Filtración	5.00
Volumen después de la Extracción (ml)	65
Volumen después de la Concentración (ml)	1.2

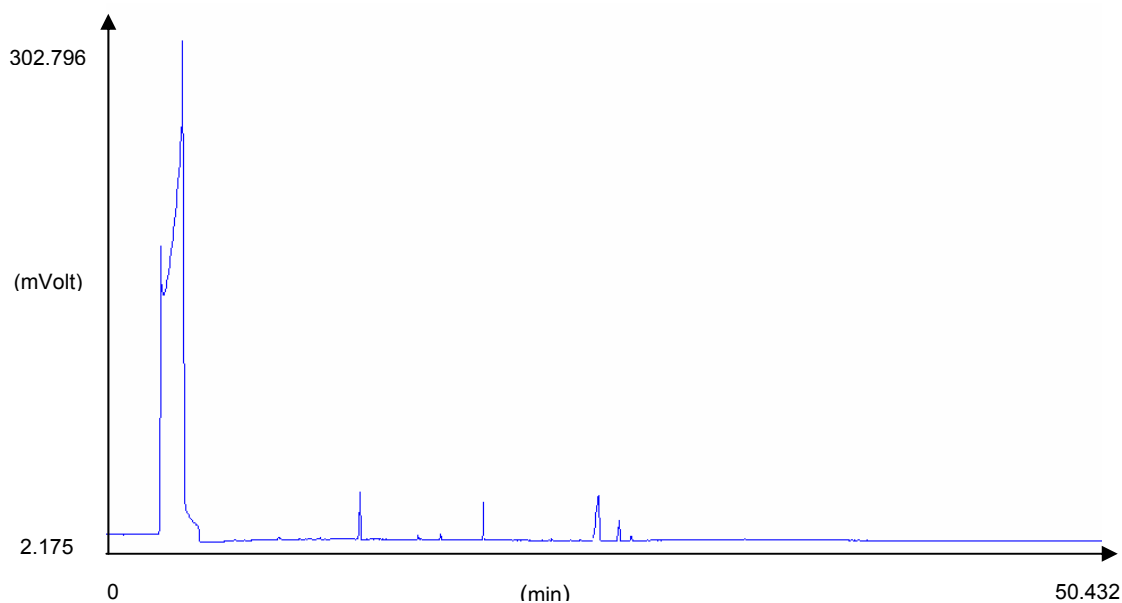




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 7

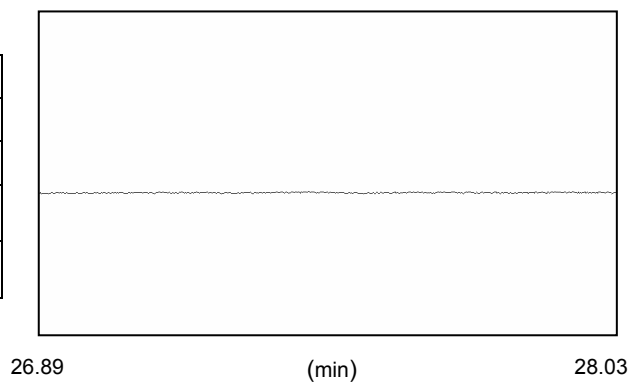
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 7
Chromatogram : Prueba TCLP 7f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 5
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 16/01/2008 20:50 Printed : 16/01/2008 21:41
Sample ID : Prueba TCLP 8f (# 5) Channel : (Channel 1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.97
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.98
pH después de la Filtración	5.04
Volumen después de la Extracción (ml)	55
Volumen después de la Concentración (ml)	2

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

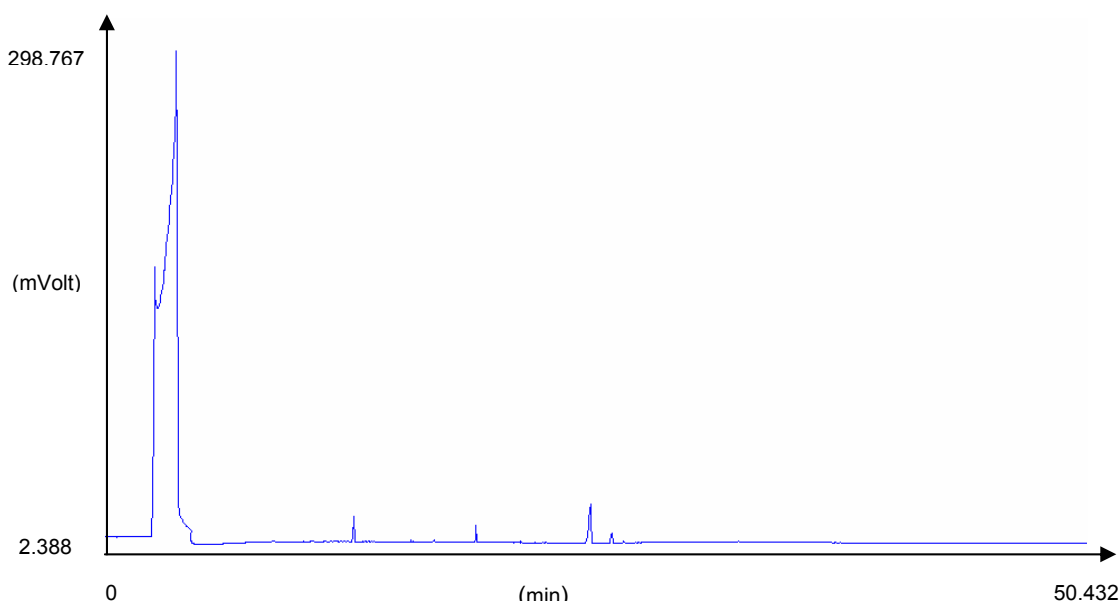




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 8

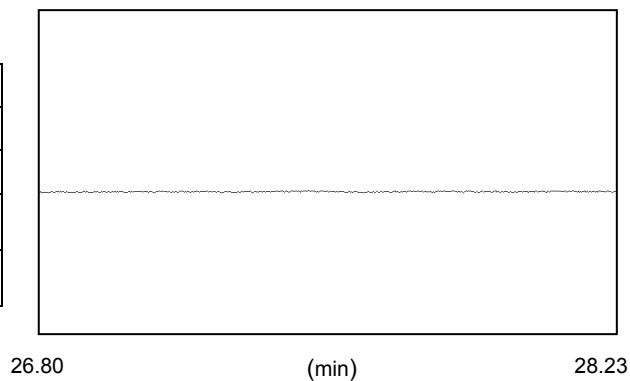
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 8
Chromatogram : Prueba TCLP 8f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 6
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 16/01/2008 21:47 Printed : 16/01/2008 22:38
Sample ID : Prueba TCLP 9f (# 6) Channel : (Channel 1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.97
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.96
pH después de la Filtración	5.06
Volumen después de la Extracción (ml)	40
Volumen después de la Concentración (ml)	1.9

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

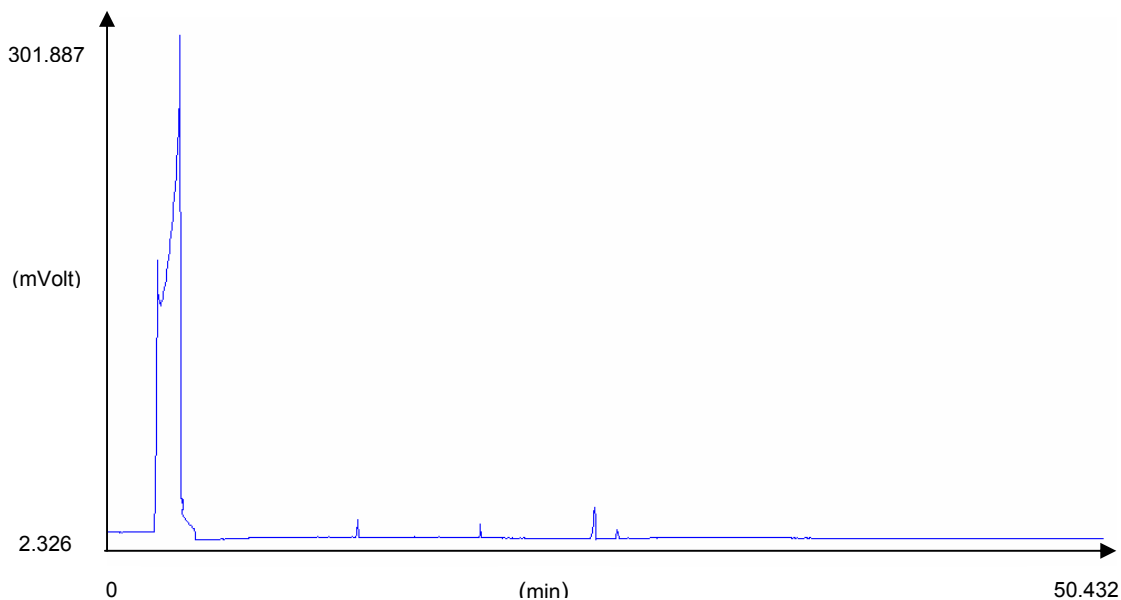




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 9

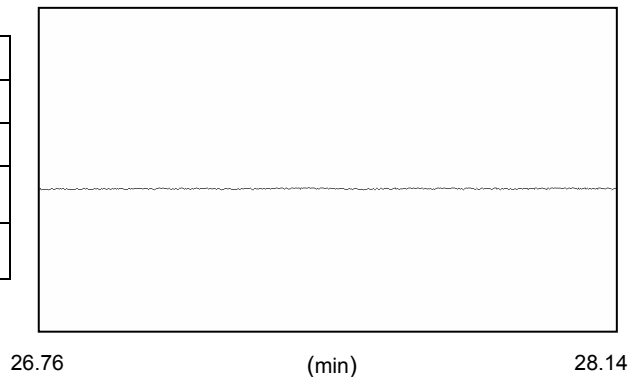
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 9
Chromatogram : Prueba TCLP 9f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 7
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 16/01/2008 22:44 Printed : 16/01/2008 23:35
Sample ID : Prueba TCLP 10f (# 7) Channel : (Channel1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.94
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.95
pH después de la Filtración	5.21
Volumen después de la Extracción (ml)	58
Volumen después de la Concentración (ml)	1.9

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

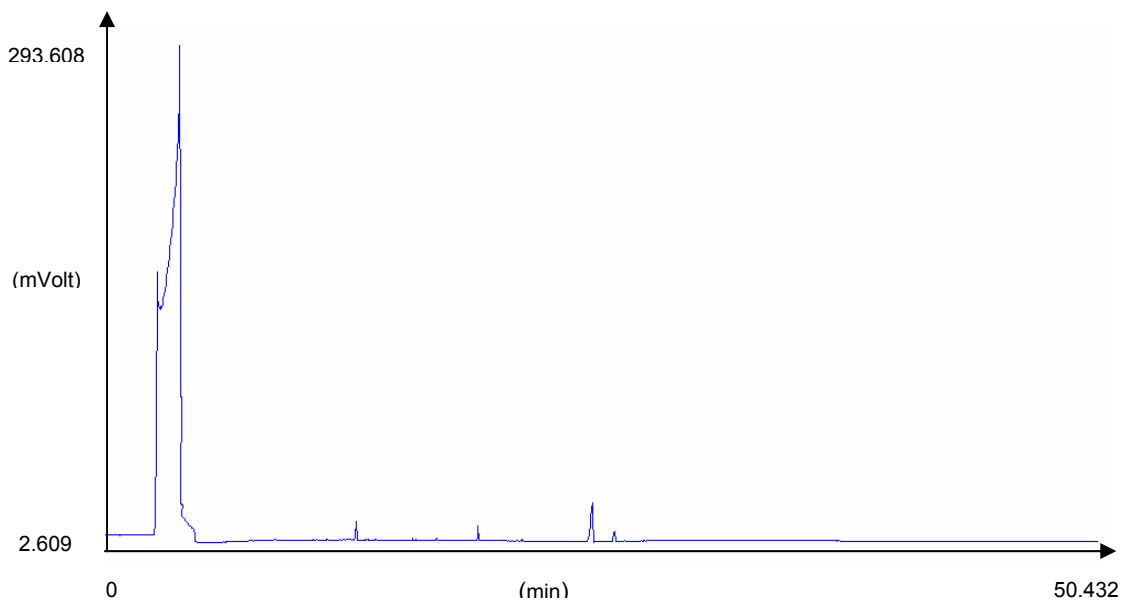




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 10

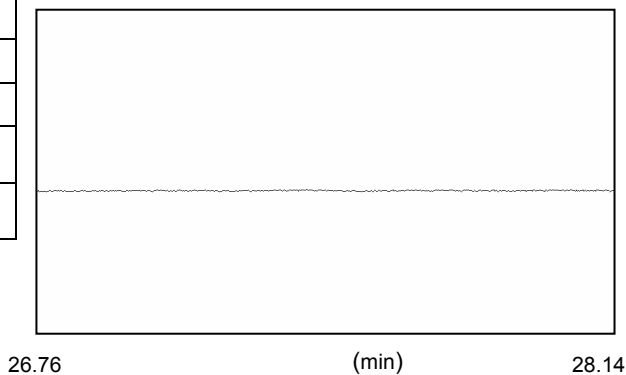
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Tclp 10
Chromatogram : Prueba Tcpl 10f
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 1uL Vial # 8
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 16/01/2008 23:42 Printed : 17/01/2008 00:32
Sample ID : Prueba TCLP 11f (# 8) Channel : (Channel1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.95
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.98
pH después de la Filtración	5.64
Volumen después de la Extracción (ml)	70
Volumen después de la Concentración (ml)	1.15

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

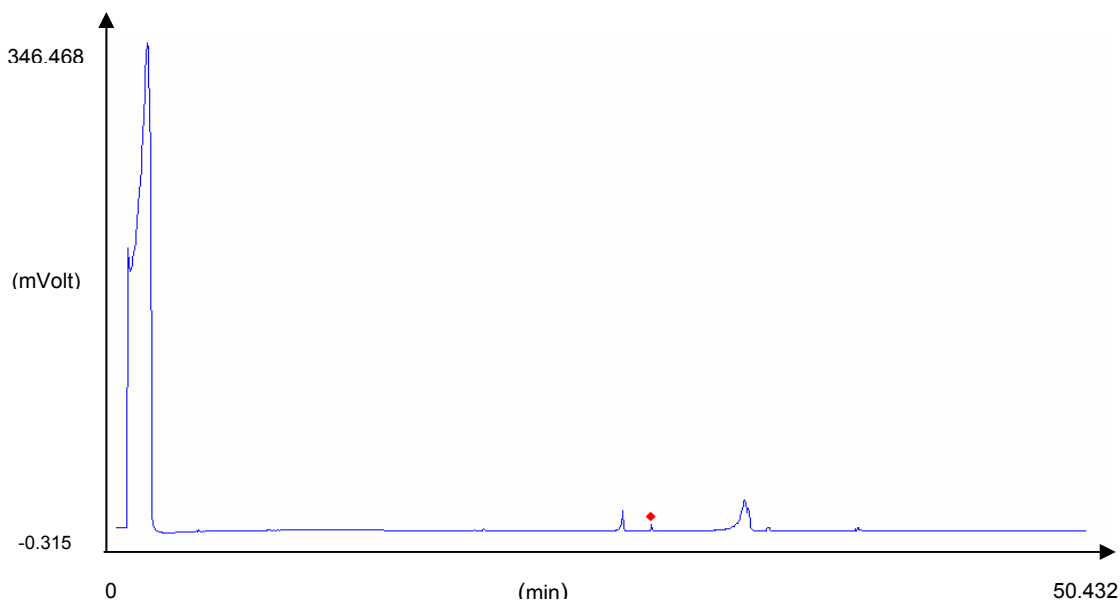




ANEXO 5. Cromatogramas de las pruebas Sólido.

PRUEBA # 1

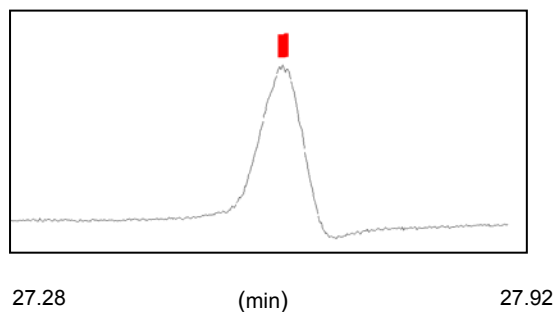
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 1
Chromatogram : prueba 2 sólido 1 del 1-30
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 1
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 09:56 Printed : 15/01/2008 10:46
Sample ID : prueba 2 sólido 1 del 1/30 (# 190)



Datos del pico

Área del pico	200.990
Concentración Final	190.80
Numero del pico	35
Inicio del pico	27.5650
Final del pico	27.7050
Tiempo de retención	27.6367
Dilución	1:21

Ampliación del tiempo de retención para el i.a Clorpirifos.





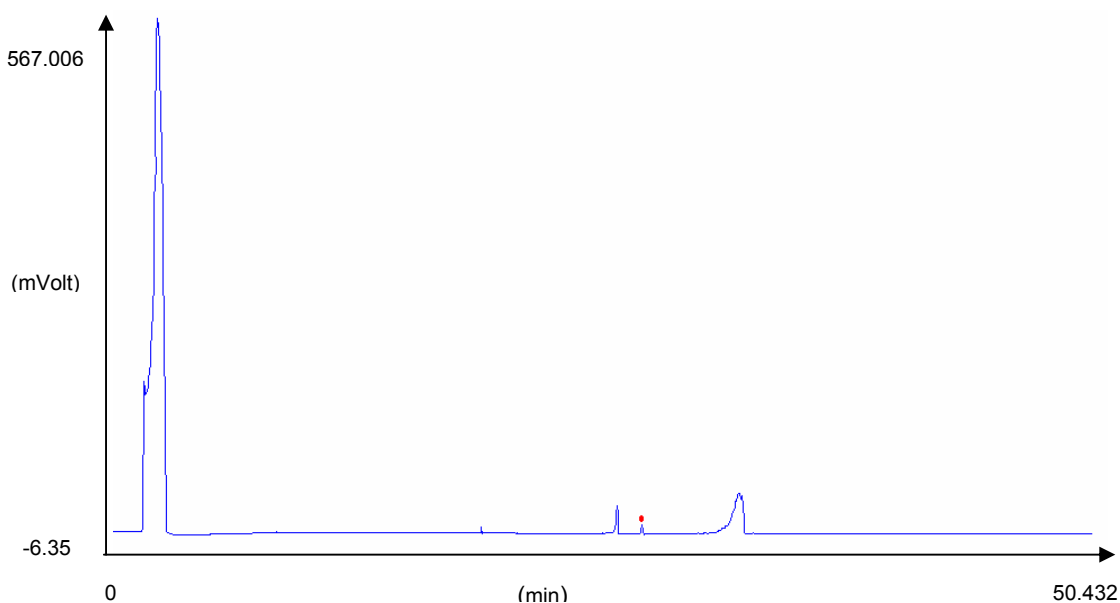
**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 2

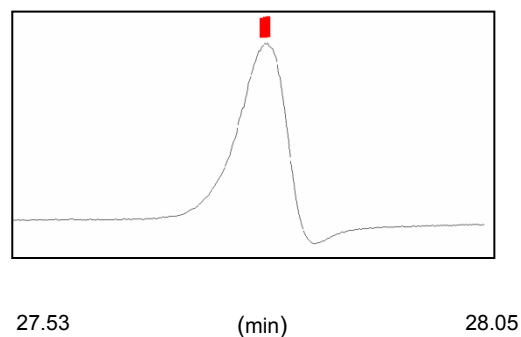
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 2
Chromatogram : Prueba 3 sólido 2 del 1-30 1uL
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 1
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 10:57 Printed : 15/01/2008 11:50
Sample ID : Prueba 3 sólido 2 del 1/30 1uL (# 191)



Datos del pico

Área del pico	409.723
Concentración Final	420.33
Numero del pico	15
Inicio del pico	27.6867
Final del pico	27.8667
Tiempo de retención	27.8133
Dilución	1:30

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**





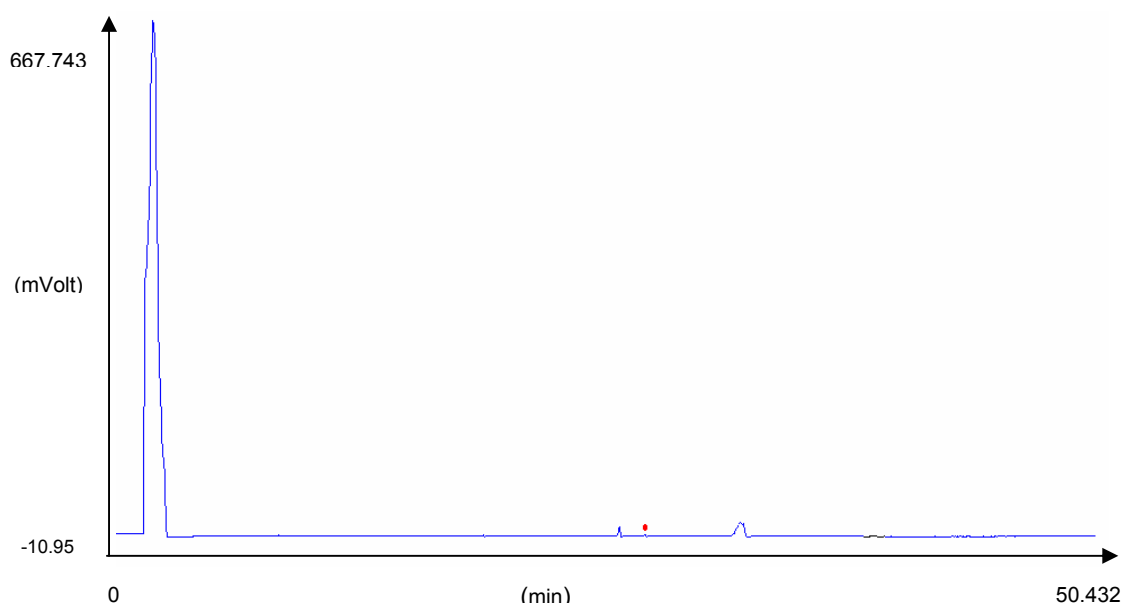
**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 3

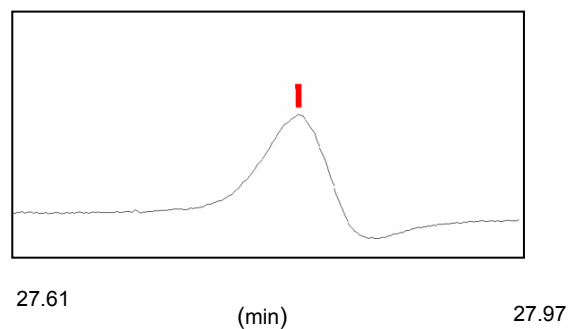
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 3
Chromatogram : Prueba 2 sólido 3 1 al
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 1
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 13:52 Printed : 15/01/2008 14:43
Sample ID : Prueba 2 sólido 3 1uL (# 194)



Datos del pico

Área del pico	132.716
Concentración Final	115.72
Numero del pico	19
Inicio del pico	27.7433
Final del pico	27.8767
Tiempo de retención	27.8233
Dilución	1:15

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**





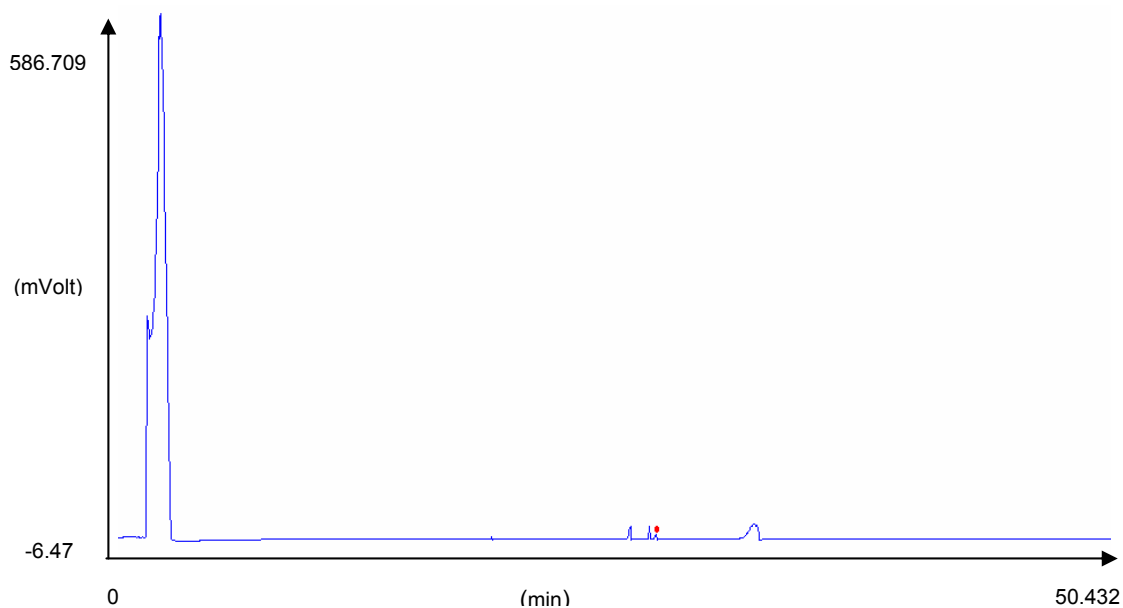
**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 4

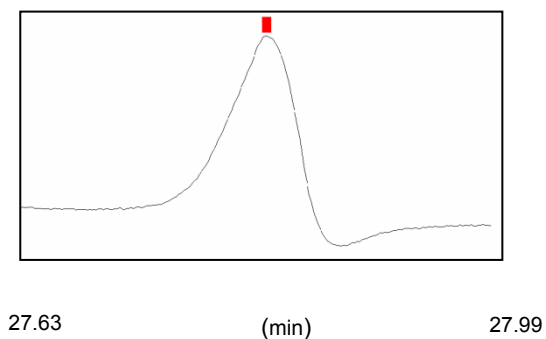
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 4
Chromatogram : Prueba 2 sólido 4 1uL 1-30
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 2
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 14:49 Printed : 15/01/2008 15:40
Sample ID : Prueba 2 sólido 4 1uL 1/30 (# 195)



Datos del pico

Área del pico	132.716
Concentración Final	115.72
Numero del pico	77
Inicio del pico	27.735
Final del pico	27.88
Tiempo de retención	27.825
Dilución	1:30

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**





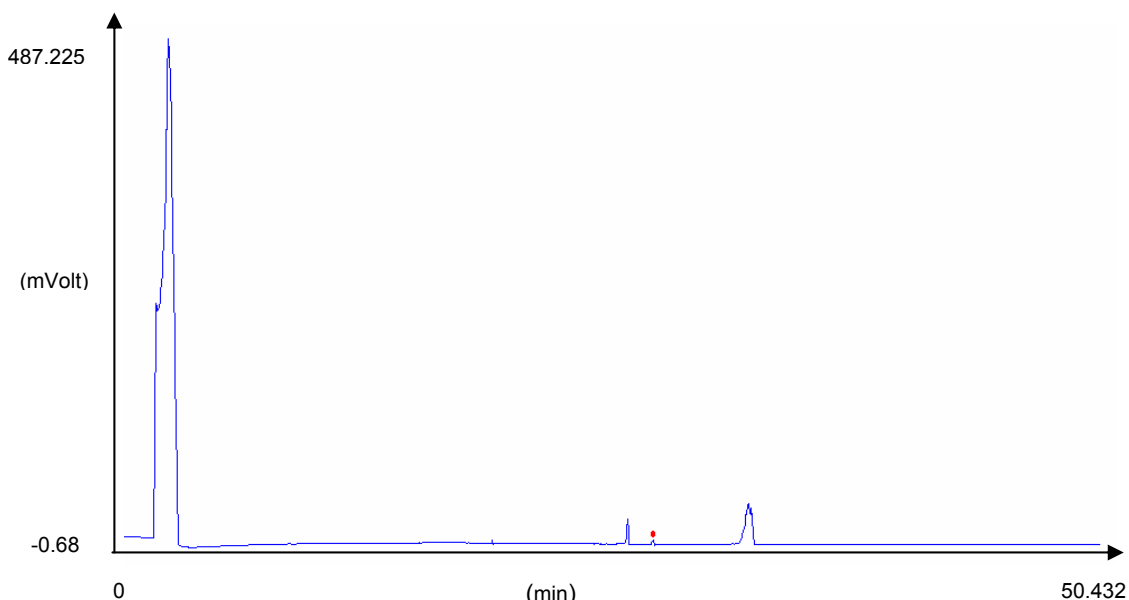
**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

PRUEBA # 5

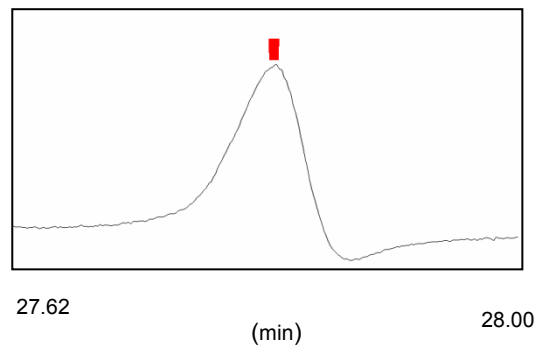
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 5
Chromatogram : Prueba 2 sólido 5 1uL 1-30
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 3
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 15:47 Printed : 15/01/2008 16:37
Sample ID : Prueba 2 sólido 5 1uL 1/30 (# 185)



Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.

Datos del pico

Área del pico	198.726
Concentración Final	188.31
Numero del pico	34
Inicio del pico	27.7117
Final del pico	27.8817
Tiempo de retención	27.8267
Dilución	1:30





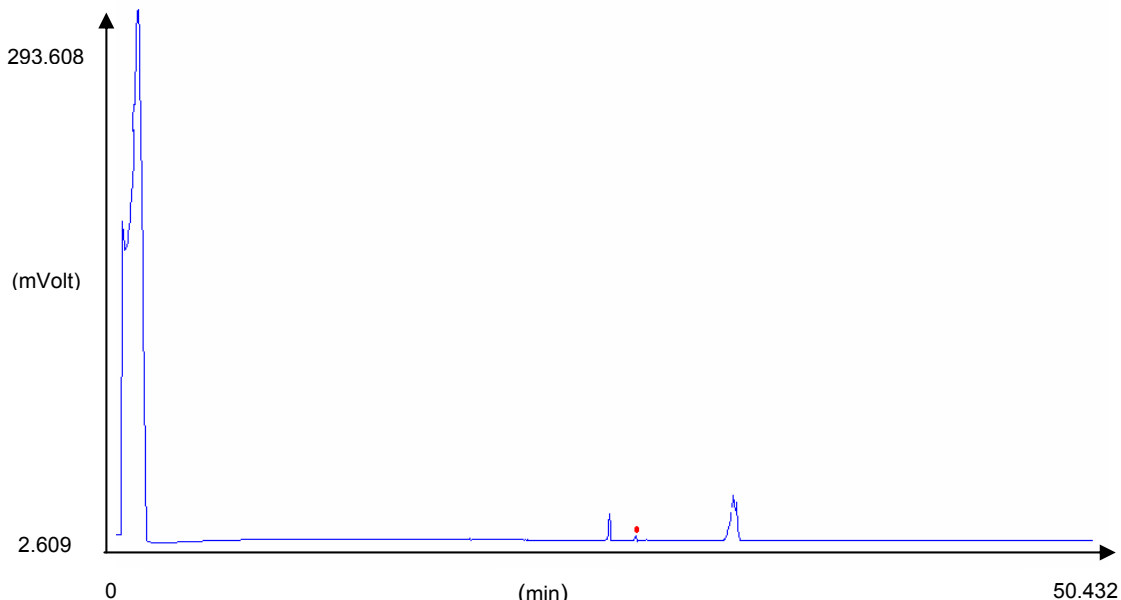
**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 6

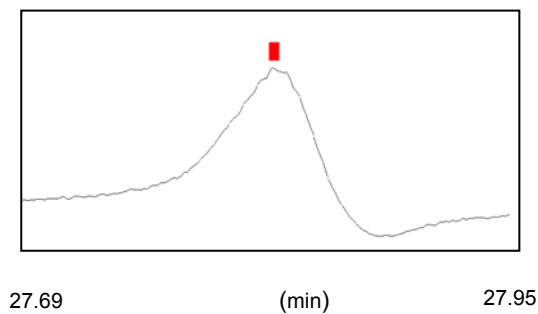
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 6
Chromatogram : Prueba 2 sólido 6 1uL 1-30
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 1
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 16:50 Printed : 15/01/2008 17:40
Sample ID : Prueba 2 sólido 6 1 al 1-30 (# 187)



Datos del pico

Área del pico	122.271
Concentración Final	104.24
Numero del pico	39
Inicio del pico	27.7383
Final del pico	27.8933
Tiempo de retención	27.8333
Dilución	1:30

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

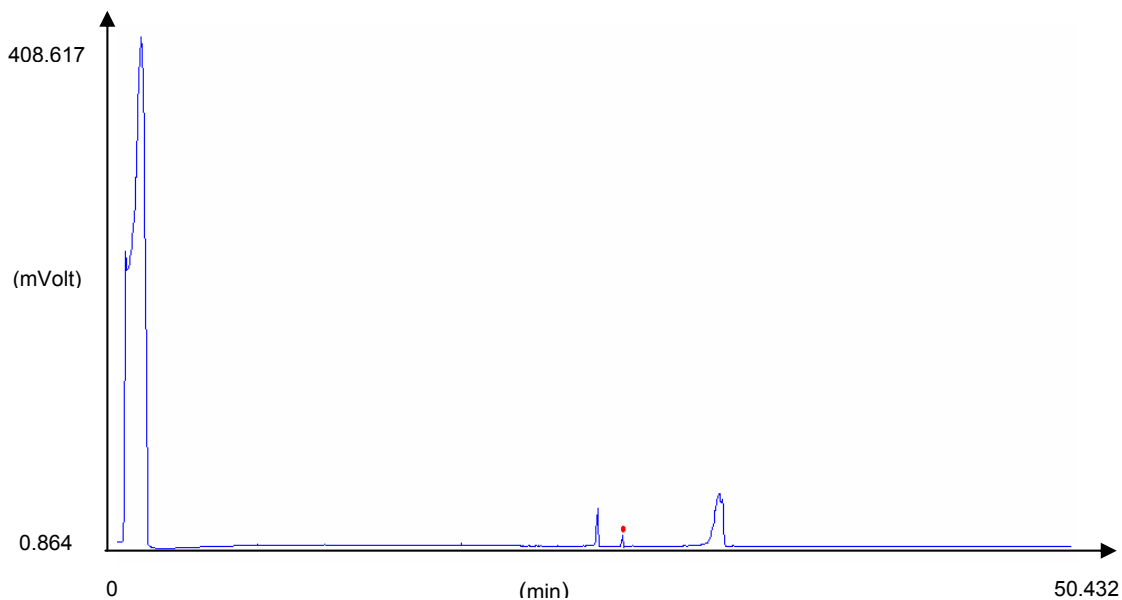




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 7

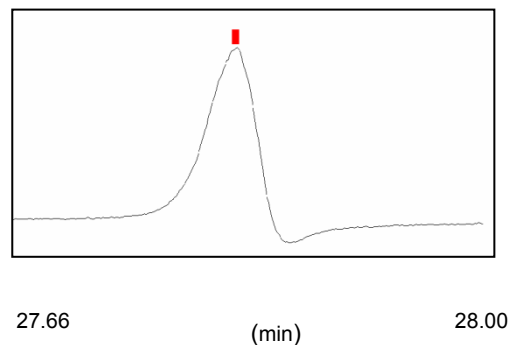
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 7
Chromatogram : Prueba 2 sólido 7 1uL 1-15
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 3
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 18:44 Printed : 15/01/2008 19:35
Sample ID : Prueba 2 sólido 7 1uL 1-15 (# 189)



**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

Datos del pico

Área del pico	312.474
Concentración Final	313.39
Numero del pico	25
Inicio del pico	27.7283
Final del pico	27.8983
Tiempo de retención	27.845
Dilución	1:15

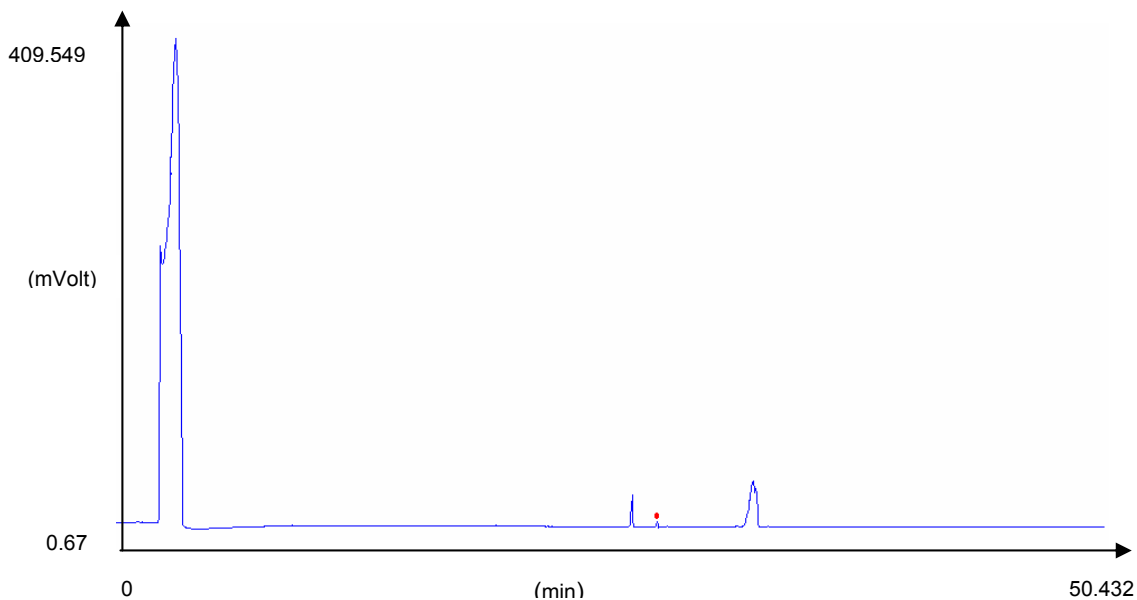




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 8

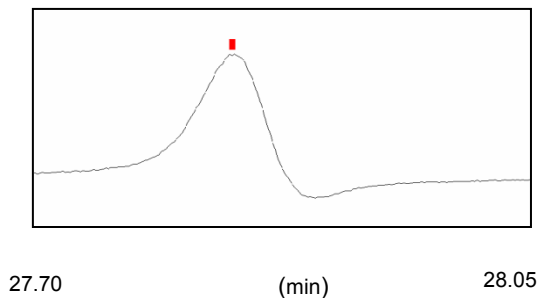
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 8
Chromatogram : Prueba 2 sólido 8 1uL 1-30
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 4
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 19:41 Printed : 15/01/2008 20:32
Sample ID : Prueba 2 sólido 8 1uL 1-30 (# 190)



Datos del pico

Área del pico	176.638
Concentración Final	164.02
Numero del pico	26
Inicio del pico	27.7533
Final del pico	27.9083
Tiempo de retención	27.8533
Dilución	1./30 1uL

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**





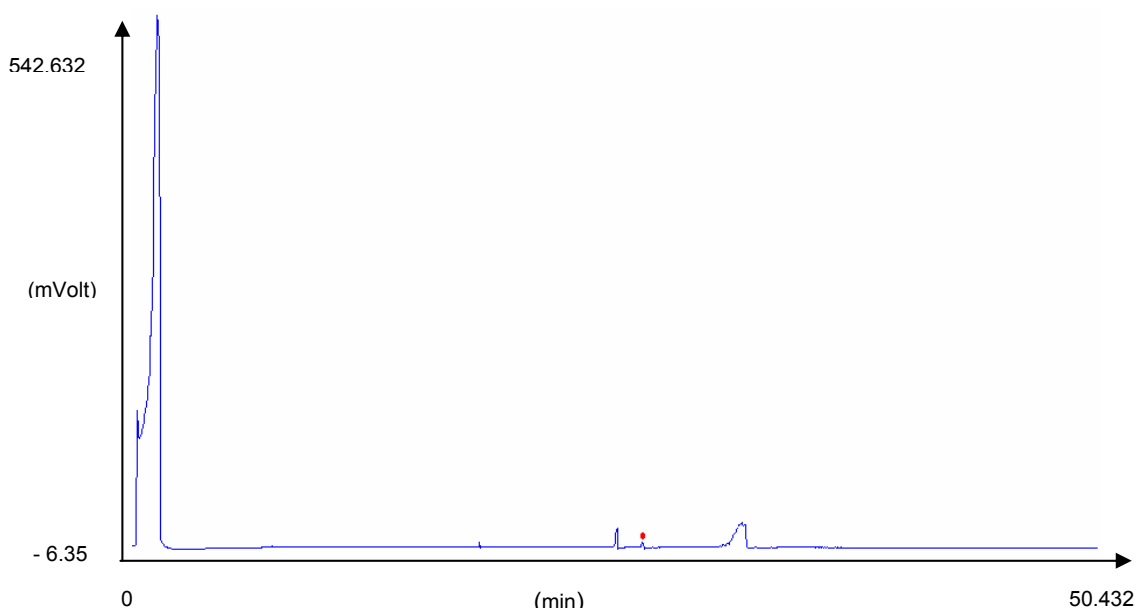
**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 9

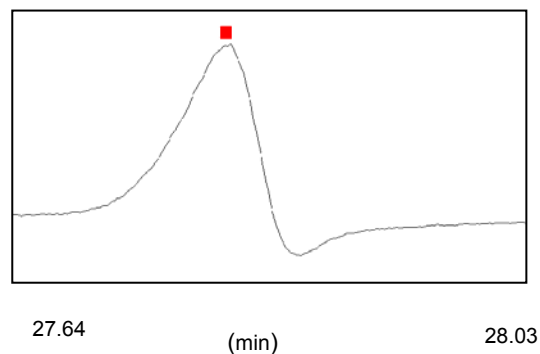
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 9
Chromatogram : Prueba sólido 9 del 1-15
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 1
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 11:54 Printed : 15/01/2008 12:45
Sample ID : Prueba sólido 9 del 1/15 (# 192)



**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**

Datos del pico

Área del pico	310.204
Concentración Final	310.89
Numero del pico	22
Inicio del pico	27.7133
Final del pico	27.87
Tiempo de retención	27.8233
Dilución	1:15

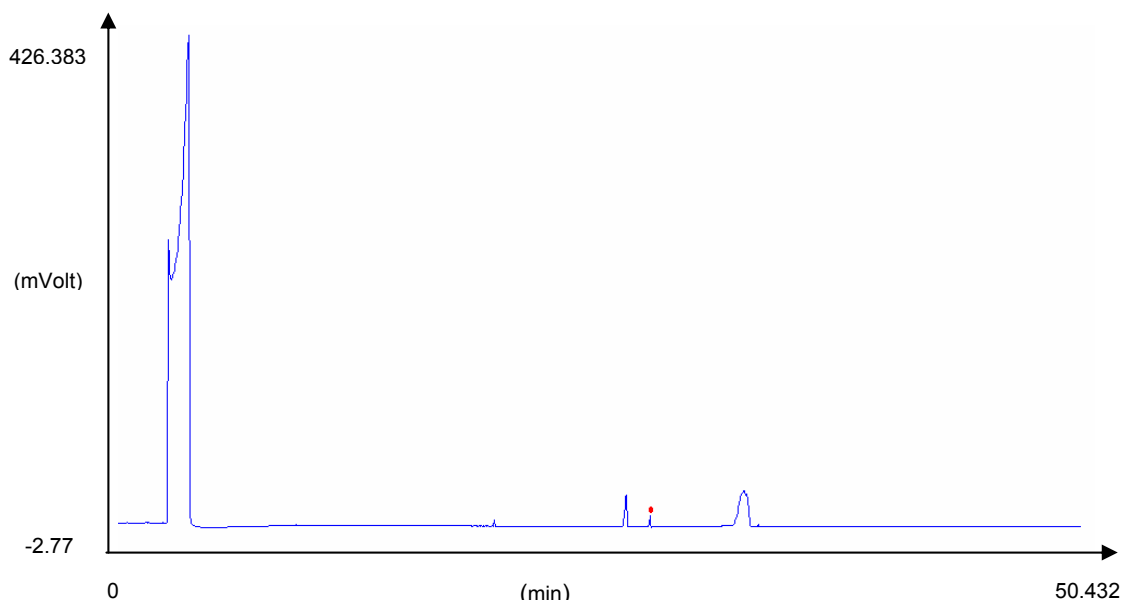




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

PRUEBA # 10

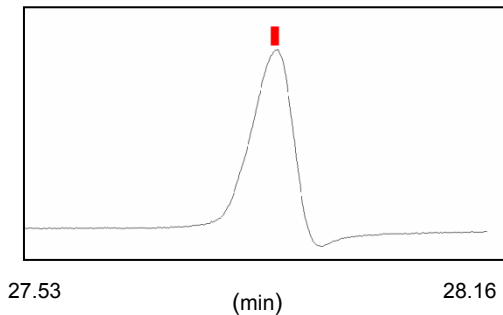
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Solido 10
Chromatogram : Prueba sólido 10 del 1-15
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA Vial # 1
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 12:51 Printed : 15/01/2008 13:42
Sample ID : Prueba sólido 11 del 1/15 (# 193)



Datos del pico

Área del pico	363.647
Concentración Final	369.66
Numero del pico	28
Inicio del pico	27.7967
Final del pico	27.95
Tiempo de retención	27.8917
Dilución	1:15

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**



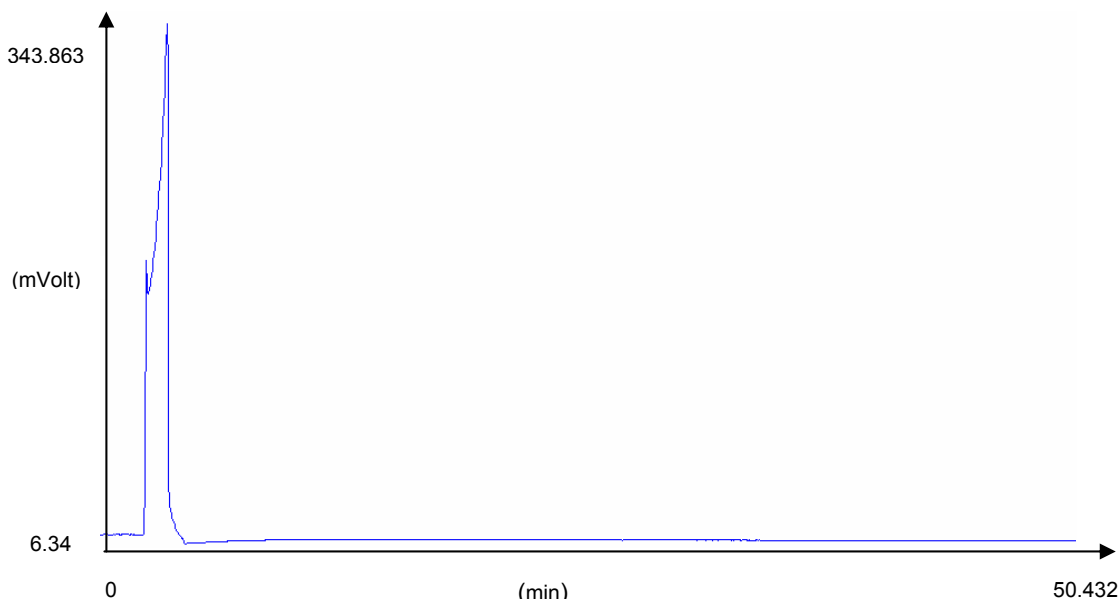


DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

ANEXO 6. Cromatograma de la prueba blanco.

PRUEBA BLANCO

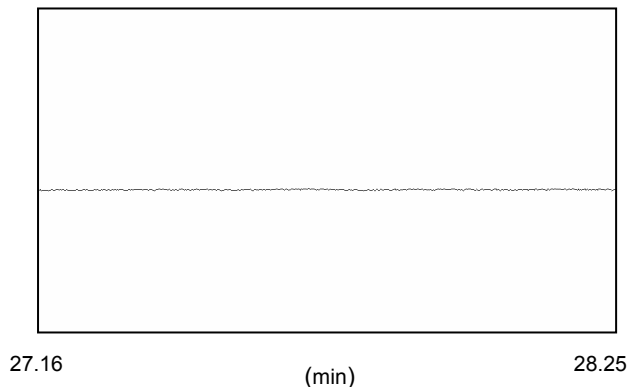
Method Name : ATTAMIX SB
Method File : C:\...\USB_21.07_5pm\Muestras TCLP Cesar y Estefany\Blanco
Chromatogram : Prueba blanco
GC Method : calibración OP mix fin Sampler Method: JERINGA 2uL Vial # 5
Operator ID : CSKE Company Name : UNISALLE
Analysed : 15/01/2008 20:39 Printed : 15/01/2008 21:29
Sample ID : Prueba blanco (# 191) Channel : (Channel 1)
Analysis Type : UnkNown (Area) Calc. Method : External STD



**Datos de confiabilidad durante
el procedimiento.**

pH Solución Lixivante 1 (1L)	4.94
pH Solución Lixivante 2 (1L)	4.89
pH después de la Filtración	4.97
Volumen después de la Extracción (ml)	78
Volumen después de la Concentración (ml)	1.8

**Ampliación del tiempo de
retención para el i.a Clorpirifos.**





**ANEXO 7. MANUAL DE PROCEDIMIENTOS DE LIXIVIACIÓN PARA LA
CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD – TCLP – PARA RESIDUOS SÓLIDOS NO
VOLÁTILES**



INTRODUCCIÓN

Un suelo contaminado se puede definir como aquél que ha superado su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias, y como consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser causante de problemas para el agua, la atmósfera, y los organismos; en este proceso se modifican sus propiedades físicas, químicas y biológicas.

Existen múltiples factores que contribuyen a los procesos de contaminación en el suelo, entre ellos podemos mencionar la vulnerabilidad, la movilidad, la persistencia, entre otros no menos importantes que son los agentes que hacen que el suelo acumule en él sustancias a unos niveles tales que repercuten negativamente en el comportamiento de ellos. Las sustancias, a ciertos niveles de concentración, se vuelven tóxicas para los organismos del suelo.

La prueba para determinar la característica de toxicidad por lixiviación tiene como fin principal medir la capacidad de liberación de una sustancia tóxica a partir de un residuo cuando éste es sometido a determinadas condiciones que están detalladas por diversas normas (Método 1311 EPA).

El **TCLP** ayuda a identificar residuos con probabilidad de lixiviar concentraciones de contaminantes que pueden ser dañinos para la salud pública o para el medio ambiente. Ciertos residuos químicos y metales pesados son ejemplos de residuos potencialmente tóxicos.

Este manual presenta el procedimiento para la obtención de un extracto TCLP, a partir de una muestra 100% sólida, No presenta los métodos de ensayo de laboratorio para cada compuesto individual. Además se encuentra ajustado a las condiciones que se presentan en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	162
GLOSARIO DE TÉRMINOS	164
FUNDAMENTO TEÓRICO	165
PRINCIPIO DEL MÉTODO	165
EQUIPOS Y MATERIALES	166
REACTIVOS	168
PROCEDIMIENTO	168
1. EVALUACIONES PRELIMINARES.	168
2. ENSAYO	169
3. EXTRACTO TCLP	171
INTERFERENCIAS	171
RESULTADOS	171
REFERENCIAS	172
DIAGRAMA DE FLUJO	172



GLOSARIO DE TÉRMINOS

Agua Grado Reactivo⁴⁵: Agua cuya utilización principal es hacer reactivos, o bien es destinada para su uso en aplicaciones analíticas especiales. Son varios los tipos de agua en base al uso destinado. Estas categorías han sido estandarizadas por organizaciones como el ASTM (American Society for Testing and Materials) y la ACS (American Chemical Society). Ver norma ASTM D 1193-91.: Tipo I.- Agua preparada por destilación, pulida por medio de un tratamiento de resinas de intercambio mezcladas y filtrada a través de una membrana de 0.2 μm , de manera que tenga una conductividad final máxima de 0.06 $\mu\text{S/cm}$.: Tipo II.- Agua producida por un destilador diseñado para producir un destilado que tenga una conductividad final máxima de 1.0 $\mu\text{S/cm}$.: Tipo III.- Agua preparada por destilación, intercambio iónico u ósmosis inversa y filtrada a través de una membrana de 0.45 μm , con una conductividad final máxima de 0.25 $\mu\text{S/cm}$.: Tipo IV.- Agua preparada por destilación, intercambio iónico u ósmosis inversa y con una conductividad final máxima de 5.0 $\mu\text{S/cm}$.

Lixiviado: Es el líquido que se ha filtrado a niveles inferiores de un suelo y que ha extraído, disuelto o suspendido materiales. Denominación que se le da a los constituyentes sólidos tras haber sufrido el proceso de lixiviación⁴⁶.

Lixiviación: Ecurrimiento de líquidos a niveles inferiores de un suelo mediante drenaje, arrastrando nutrientes, sales minerales y otros compuestos orgánicos⁴⁷.

Residuo o Desecho Peligroso: Es aquel residuo o desecho que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radiactivas puede causar riesgo o daño para la salud humana y el ambiente. Así mismo, se considera residuo o desecho peligroso los envases, empaques y embalajes que hayan estado en contacto con ellos⁴⁸.

TCLP: Procedimiento para la determinación de la característica de toxicidad por lixiviación

⁴⁵ www.aqualia.es/web/infantil/glosario.aspx

⁴⁶ www.manualdelombricultura.com/glosario/pal/133

⁴⁷ *Ibíd.*

⁴⁸ Decreto 4741 de 2005. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.



Toxicidad: Es la capacidad inherente de una sustancia para causar efectos nocivos a un organismo vivo.

FUNDAMENTO TEÓRICO

La prueba de TCLP:

- Identifica si el desperdicio es peligroso y se debe manejar como desecho peligroso.
- Trata de replicar las condiciones de un terraplén municipal para detectar un contaminante (metal o concentración orgánica del compuesto) en el agua que pueda lixiviar del suelo.
- Analiza el lixiviado después de que una solución ácida pasa a través de una muestra del desperdicio

El análisis se determina como TCLP tóxico si la concentración del contaminante es mayor que el estándar señalado para esa sustancia. Si la sustancia falla la prueba de TCLP, se considerara sustancia con características peligrosas

El TCLP emplea fluidos que simulan los ácidos orgánicos (buffer de acetato) que deberían formarse por la descomposición de residuos domésticos en un relleno sanitario.

PRINCIPIO DEL MÉTODO

Desechos 100% sólidos: El desecho se reduce de tamaño (si es requerido), y se realiza un proceso de extracción al ponerla en contacto con un fluido de extracción (éste es función de la alcalinidad de la fase sólida del desecho) igual a 20 veces su peso seco durante 18 ± 2 horas a 30 ± 2 rpm. Después del periodo de extracción la fase sólida con el fluido son filtradas separando el extracto líquido. El extracto líquido es el Extracto TCLP y se analiza.



EQUIPOS Y MATERIALES

- Equipo TCLP, que esta constituido por:

Aparato de agitación, capaz de rotar los recipientes de extracción en rotación completa a 30 ± 2 rpm



Recipientes de extracción de botella

Se requiere un contenedor con suficiente capacidad para retener la muestra y el fluido de extracción. En éste se permite espacio de cabeza. Las botellas de extracción pueden ser de diferentes materiales, dependiendo de los analitos a ser analizados y la naturaleza del desecho. Se recomienda usar botellas de vidrio, botellas plásticas de politetrafluoroetileno (PTFE) cuando se van a analizar tanto compuestos inorgánicos y orgánicos. Si solo se van a analizar metales se pueden usar recipientes de polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) ó cloruro de polivinilo (PVC), y se recomiendan botellas de vidrio de borosilicato.



Equipo de filtración (se recomienda que



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

todas las filtraciones sean realizadas bajo campana de extracción)

El equipo debe tener un volumen interno mínimo de 300 mL y permitir acomodar un papel filtro como mínimo de 47 mm (se recomiendan los retenedores de capacidad interna de 1,5L o mayor y equipados para acomodar filtros de diámetro de 142 mm).



Papel filtro

Fibra de vidrio de borosilicato con un tamaño de poro efectivo entre 0,6 a 0,8 μ m.



PHmetro

Debe garantizar una exactitud de $\pm 0,05$ unidades a 25°C

Balanza de laboratorio

Que garantice una exactitud de $\pm 0,01$ g.

Vaso de precipitado

Ó erlenmeyer de vidrio de 500 mL o mayor capacidad.

Vidrio de reloj

Debe tener un diámetro apropiado para cubrir el vaso o erlenmeyer



REACTIVOS

Todos los reactivos que se deben utilizar son grado reactivo a menos que se mencione explícitamente otro grado.

- Agua grado reactivo:

Para analitos no-volátiles agua Tipo II ASTM ó equivalente

- Acido acético glacial concentrado
- Acido Clorhídrico 1N
- Hidróxido de sodio 1N
- Fluidos de extracción



Fluido de extracción No.1. Diluir 5.7 mL de ácido acético glacial concentrado (17,5 N) en 500 mL de agua grado reactivo y adicionar 64,3 mL de NaOH 1N y aforar a un litro. El pH debe ser $4,93 \pm 0,05$

Fluido de extracción No. 2 Diluir 5.7 mL de ácido acético glacial concentrado con agua grado reactivo hasta un volumen de un litro. El pH debe ser de $2,88 \pm 0,05$.

PROCEDIMIENTO

1. Evaluaciones preliminares.

Se debe realizar una evaluación preliminar a una alícuota de al menos 100 gr., para determinar el contenido de sólidos en el residuo, la necesidad de realizar una reducción de partículas y la definición del tipo de solución lixivante que será requerida para realizar la extracción. Esta no se utilizará para obtener propiamente el extracto TCLP.

Determinación del porcentaje de sólidos; este es definido como la fracción de la muestra de la cual no se puede forzar a salir más líquido por la presión aplicada. Para desechos **100%** sólidos no es necesario realizar esta determinación.

Determinación si el desecho requiere reducción de tamaño de partículas. Para desechos con un porcentaje de sólidos $>0.5 \%$ o un desecho 100 % sólido se debe



evaluar si este requiere reducción de tamaño de partículas. Este se requiere cuando los sólidos tienen un área superficial por gramo de material igual o mayor de $3,1 \text{ cm}^2$, ó si los sólidos presentan un tamaño mayor de 0,95 cm en su menor dimensión. Se puede realizar la evaluación a la vista, ó en el caso de tener dudas pasar la fase sólida a través de un tamiz estándar de 9,5 mm (0,375 pulgadas), si quedan partículas retenidas, se requiere que a la fase sólida de la muestra en el ensayo se le haga reducción de tamaño de partícula machacándola, cortándola, moliéndola hasta llegar al área superficial o tamaño requerido.

Determinación de la solución lixivante apropiada para la extracción: Aplica para muestras con porcentaje de sólidos $>0.5\%$ y si se va a realizar extracción para constituyentes *no-volátiles*.

- Pesar una pequeña sub-muestra de la fase sólida del desecho, realizar reducción de tamaño de partícula (si es requerido) y tomar 5 gramos en un beaker o erlenmeyer de 500 mL.
- Agregar 96,5 mL de agua grado reactivo al vaso, cubrir con un vidrio de reloj y agitar vigorosamente por cinco (5) minutos utilizando un agitador magnético.
- Medir y registrar el pH. Si el $\text{pH} < 5$, el fluido de extracción a utilizar con la muestra es el No.1
- Si el $\text{pH} > 5$, agregar 3,5 mL de HCl 1N, mezclar brevemente, cubrir con vidrio de reloj y calentar hasta 50°C , mantener la temperatura por 10 minutos.
- Dejar enfriar la solución a temperatura ambiente y registrar el pH. Si el pH es < 5 utilizar el fluido de extracción No. 1, si el pH es > 5 utilizar el fluido de extracción No. 2

2. Ensayo

Como el desecho es **100%** sólido pesar una sub-muestra del desecho, realizar reducción de tamaño si se requiere, y luego pasar a la etapa de extracción con el fluido seleccionado.

Reducción de tamaño fase sólida.

Este proceso se aplica si la fase sólida requiere reducción de tamaño con base en las pruebas preliminares. Toda la fase sólida debe ser preparada machacando, cortando, moliendo hasta lograr las condiciones de tamaño de partícula.



Extracción de la fase sólida

Para desechos con > 0,5% de sólidos secos, y que no requieran reducción de tamaño de sólidos:

Transferir cuantitativamente la fase sólida al contenedor de extracción junto con el filtro usado en la separación líquido sólido.

Para desechos con > 0.5% de sólidos secos que requieren reducción de tamaño de partículas:

Transferir cuantitativamente la fase sólida después de la reducción de tamaño al contenedor de extracción junto con el filtro usado en la separación líquido sólido.
Determinar la cantidad del fluido de extracción requerido para la extracción por la siguiente formula:

$$\text{Peso de fluido de extracción: } \frac{20 * \%S * W_f}{100}$$

Donde,

%S = porcentaje de sólidos determinado en la evaluación preliminar 1 (Determinación del porcentaje de sólidos).

Wf = peso del desecho filtrado inicial ó peso de la muestra total para 100% sólidos.

Lentamente adicionar esta cantidad al contenedor de extracción, cerrar de forma ajustada (se recomienda usar tapas de teflón para asegurar el sello) y asegurar en el mecanismo de agitación rotatorio.

Se debe realizar el proceso de extracción con un blanco (usando el mismo fluido de extracción usado para las muestras) como mínimo para cada 20 extracciones que se realicen en el recipiente de extracción.

Rotar a 30 ± 2 rpm por 18 ± 2 horas, la temperatura del laboratorio donde se realiza la extracción debe mantenerse a 23 ± 2 °C durante este periodo⁴⁹.

Después de las 18 ± 2 horas de extracción, separar el material dentro del recipiente de extracción en sus componentes fases líquida y sólida por filtración a través de un nuevo

⁴⁹ Durante la agitación, se puede acumular presión dentro de las botellas de extracción con algunos desechos (p.ej. carbonatos de calcio, cal, pueden generar gases tales como dióxido de carbono). Para liberar la presión excesiva, las botellas del extractor pueden ser abiertas periódicamente (p.ej. después de 15 minutos, 30 minutos, y 1 hora) y venteadas dentro de una cabina de extracción.



filtro fibra de vidrio (en este caso por bomba de vacío). En esta filtración final el papel fibra de vidrio puede ser cambiado, si se requiere para facilitar la filtración.

3. Extracto TCLP

Si el desecho no contenía fase líquida inicial, el líquido filtrado después de **2.2** es el **"Extracto TCLP"**.

Registrar el pH del Extracto inmediatamente después de su colección, tomar alícuotas para los diferentes análisis a realizar y preservar para su posterior análisis.

Las alícuotas deben ser almacenadas bajo refrigeración 4°C hasta su análisis.

El extracto TCLP debe ser preparado y analizado acorde al método analítico apropiado.

INTERFERENCIAS

No se reportan interferencias sobre el método de extracción. Interferencias en el análisis cuantitativo de cada uno de los diferentes analitos deben ser asociadas a los métodos de análisis correspondientes.

RESULTADOS

Este protocolo presenta el proceso de obtención del Extracto TCLP, para muestras 100 % sólidas y la identificación de compuestos no volátiles. Obtenido este se deben realizar las determinaciones para cada analito de interés siguiendo los métodos analíticos adecuados. Comparar las concentraciones de los analitos en el extracto TCLP con los niveles máximos permisibles identificados en la normatividad actual.

Se debe analizar como mínimo un blanco (usando el mismo fluido de extracción usado para las muestras) cada 20 extracciones realizadas.

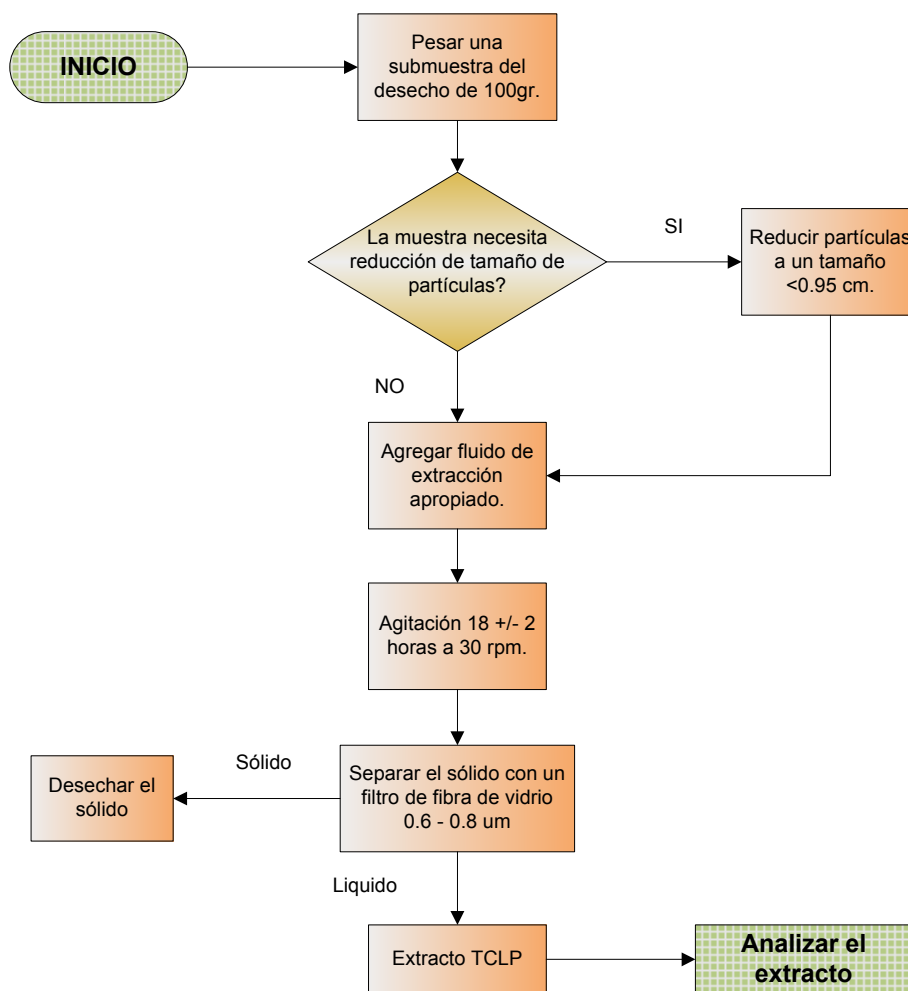
Todas las medidas de control de calidad descritas en los métodos analíticos apropiados se deben seguir.



REFERENCIAS

Método 1311. Procedimiento de lixiviación para la característica de toxicidad. SW 846. EPA.

DIAGRAMA DE FLUJO





**ANEXO 8. MANUAL DE PROCEDIMIENTOS PARA CROMATOGRAFIA
GASEOSA EN COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS
(Clorpirifos)**

Elaborado Por:
Cesar Meneses
Stephanie González



INTRODUCCIÓN

El manual que se presenta a continuación contiene información relacionada con el funcionamiento del cromatógrafo de gases, lo cual representa una guía para ajustar e implementar técnicas cromatográficas en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Universidad de La Salle, que se desarrollen en el THERMO FINNIGAN TRACE GC y que puedan ser detectadas en el Detector de Ionización de Llama. Se fundamenta en la determinación de compuestos organofosforados (Método 8141 de la EPA) y se especializa en la detección de Clorpirifos. Sin embargo, es una herramienta completa que sirve como asesoría para desarrollar otras técnicas que busquen determinar compuestos o sustancias específicas.

Así mismo, presenta una descripción de los procedimientos que hacen parte del análisis cromatográfico.



GLOSARIO DE TÉRMINOS

Analito: Componente de la muestra que se desea analizar en cromatografía.

Columna capilar: Es el lugar donde ocurre la separación. Se dice que es el corazón de un cromatógrafo. Los materiales con los cuales generalmente se pueden elaborar las columnas son: cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio ó teflón⁵⁰.

Cromatograma: Representación gráfica de una propiedad físico-química del eluido en función del tiempo o un volumen de elución en el cromatógrafo de gases⁵¹.

Detector: En cromatografía gaseosa, es un dispositivo para revelar la presencia de las sustancias eluidas a la salida de la columna cromatográfica, capaz de convertir una propiedad física, no medible directamente, en una señal elaborable y ofrecernos información sobre la naturaleza y magnitud de la propiedad física.

Elución: Es el proceso por el cual un analito se suelta de la fase estacionaria a la que estaba unido. La elución ocurre cuando el analito tiene más afinidad por el eluyente que por la fase gaseosa.

Eluido: Fase móvil que sale de la columna en cromatografía gaseosa.

Especificidad: Capacidad del método para determinar exclusivamente el componente de interés sin afectarse por la presencia de otras sustancias contenidas en la matriz.

Fase Estacionaria: Material inmóvil implicado en el proceso cromatográfico. Las interacciones químicas cruciales del proceso de separación se producen entre la fase estacionaria y los analitos. La fase estacionaria puede ser un sólido, un líquido enlazado a un sólido o radicales químicos enlazados aun sólido.

Fase Móvil: Fluido que arrastra la muestra a través de la columna. Puede ser un líquido, un gas o un fluido supercrítico gas inerte que no interactúa con las moléculas.

⁵⁰ Diríjase a: <http://www.redhucyt.oas.org/RLQ/tutoriales/cromatografia/Gas.htm> [Citado 6 febrero del 2008]

⁵¹ CABALLERO, López Sandra. Análisis y determinación de la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (hap's) contenidos en el material particulado respirable (pm10) en la localidad de puente aranda de Bogotá en la zona de alta actividad industrial y alto flujo vehicular. Tesis de Grado. Universidad de La Salle. Bogotá. 2006.



Gas de arrastre: Es un gas que transporta los componentes de la muestra, y crea una matriz adecuada para el detector.

Límite de detección: concentración de analito que origina una señal igual a la medida de la señal ofrecida por una muestra blanco más de dos veces la desviación estándar de dicha señal. Es la concentración más baja de analito que puede detectarse aunque no puede estimarse su concentración con exactitud.

Modo de Inyección Split y Splitless: Existen dos formas de inyección de muestra para el cromatógrafo de gases y son: split en la cual se inyecta discontinuamente un volumen, se realiza generalmente para muestras con una alta concentración de analitos y splitless en la cual se inyecta el volumen de la muestra en una sola acción ya que contiene bajas concentraciones de analitos.

Patrón Externo: Muestra con analitos de concentración conocida que no está necesariamente en la misma matriz que la muestra problema, permite construir una curva de calibración para cada componente a cuantificar. Se utilizan para calibrar la respuesta de los instrumentos.

Patrón Secundario: Muestra de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario o de otro secundario.

Pictograma: Símbolo gráfico que transmite un mensaje sin utilizar palabras⁵².

Rampa: programación de la temperatura en el horno del cromatógrafo donde se encuentra la columna a través de la cual pasan los analitos presentes en la muestra.

Reproducibilidad: Garantizar que el método si se repite el analisis en momentos e incluso en laboratorios diferentes ofrezca siempre el mismo resultado.

Rotoevaporador: Sistema de concentración de muestras liquidas.

Septum o Septa: Tapa con diafragma de silicona situado en una cámara de vaporización instantánea en la cabeza de la columna de cierre hermético que permite la introducción de la aguja de la microjeringa con a muestra.

⁵² Manual técnico andino para el registro y control de plaguicidas químicos de uso agrícola, 2002.



Solvente: Un líquido capaz de disolver otra sustancia para separar ó retirar contaminantes orgánicos, reciclarlos, destruirlos o analizarlos.

Soporte: La función básica del soporte es la de "mantener" (sostener, retener) la fase estacionaria. Idealmente debería ser un material inerte que "mantiene" la fase estacionaria sobre su superficie como una película delgada⁵³.

Tiempo de retención: Es el tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra para que el pico del analito alcance el detector en cromatografía gaseosa.

Vial: Envase de vidrio cuya tapa rosca contiene un séptum para garantizar un sello hermético de la muestra. Tiene capacidad de microlitros y los hay transparentes y de color ámbar

⁵³ Diríjase a: <http://www.redhucyt.oas.org/RLQ/tutoriales/cromatografia/Gas.htm> [Citado 4 febrero del 2008]

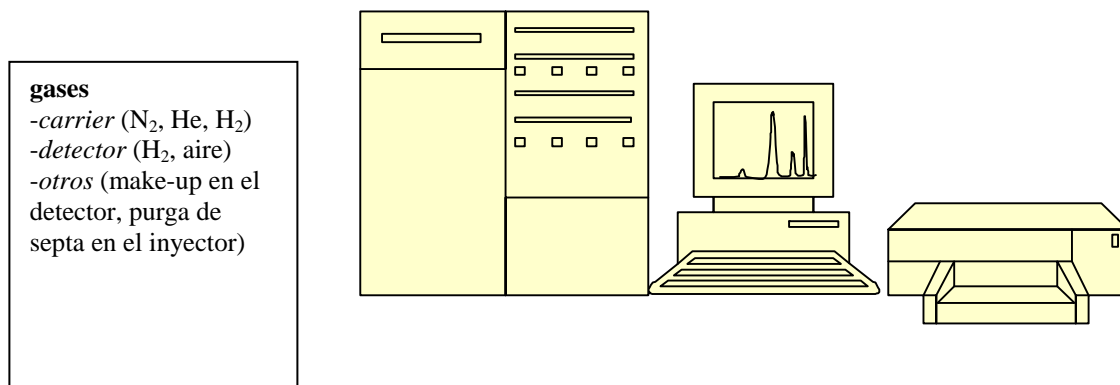


FUNDAMENTO TEÓRICO

Cromatografía gaseosa

La cromatografía gaseosa es un método de separación en el cual los componentes de una mezcla se reparten entre dos fases: la *fase estacionaria* (líquida), que posee una superficie de exposición muy grande y la otra, la *fase móvil*, que es un gas que circula en contacto con la fase estacionaria. La muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por la fase móvil gaseosa (*gas carrier*) a través de la columna. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades en esta fase a una temperatura dada. Por lo tanto, los componentes de la mezcla (solutos o analitos) se separan entre sí en base a sus presiones de vapor *relativas* y de acuerdo a sus afinidades con la fase estacionaria. Este tipo de proceso cromatográfico se denomina *elución*.

Los principales componentes en un sistema de cromatografía gaseosa son: la fuente de gas portador, el sistema de inyección, el horno que contiene la columna, el detector y el sistema de registro e integración.

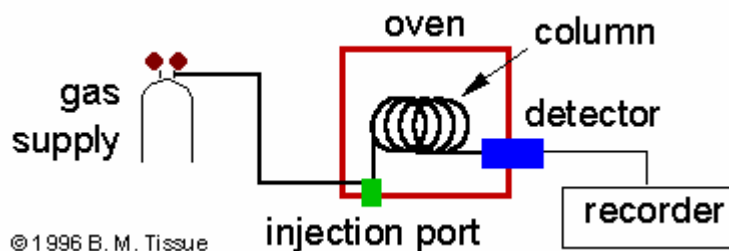


Principales componentes un sistema de cromatografía gaseosa

En resumen, un cromatógrafo de gases funciona de la siguiente forma: un gas inerte fluye en forma continua desde un cilindro de gas a través del inyector, la columna y el detector. La velocidad de flujo del gas carrier se controla para asegurar tiempos de retención reproducibles y minimizar las variaciones y ruidos en el detector. La muestra se inyecta (normalmente con una microjeringa) en el inyector que se encuentra a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a la columna, en general de 15 a 30 m de largo, cubierta en la parte interior por un film de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria). La muestra se reparte entre la fase móvil y la estacionaria de modo de que los componentes individuales se separen en base a su solubilidad relativa en la fase líquida y sus presiones de vapor relativas.



Luego de la columna, el gas carrier y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente y se genera una señal eléctrica. Esta señal se transmite a un sistema de registro e integración, el cual genera un cromatograma que representa un registro del análisis. En la mayor parte de los casos, el sistema integra automáticamente el área de cada pico, realiza los cálculos e imprime un reporte con los resultados cuantitativos y los tiempos de retención.



Representación esquemática de un sistema de cromatografía gaseosa

Inicialmente se utilizaron columnas empacadas. Actualmente, y para la mayor parte de las aplicaciones de la cromatografía gaseosa, se prefiere utilizar columnas capilares que permiten obtener una resolución muy elevada.

Características de las muestras que pueden ser analizadas por cromatografía gaseosa

1. gases, líquidos o sólidos
2. peso molecular entre 2 a aprox. 400 unidades de masa. Valores mayores se alcanzan con técnicas especiales
3. compuestos orgánicos o inorgánicos
4. la muestra debe ser *volátil* o debe poder ser transformada en volátil

Ventajas de la cromatografía gaseosa	Limitaciones de la cromatografía gaseosa
<i>eficiente, permite alta resolución</i>	<i>la muestra debe ser volátil</i>
<i>requiere muestras pequeñas (µl)</i>	<i>no aplicable a muestras termolábiles</i>
<i>alta sensibilidad, detecta ppm y a menudo ppb</i>	<i>muestras "sucias" requieren de un clean-up previo</i>
<i>cuantitativa (en ciertas condiciones)</i>	<i>se debe utilizar otro sistema de detección (ej. MS) para la confirmación la identificación</i>
<i>alta velocidad de análisis</i>	<i>es necesario algo de entrenamiento y experiencia</i>
<i>buena exactitud, fácil de usar, bien conocida</i>	

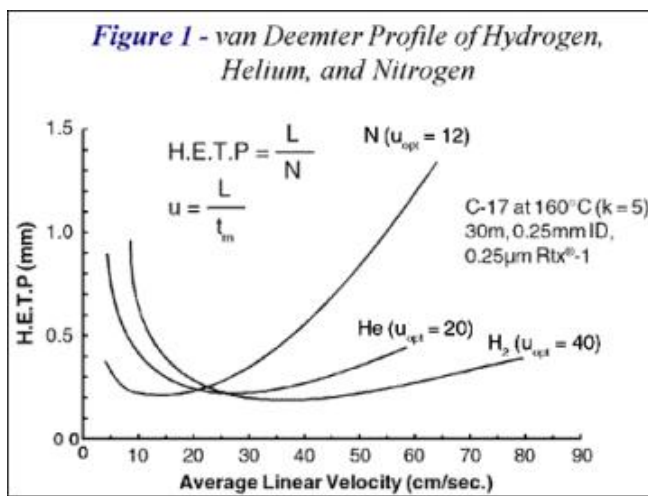


Componentes de un cromatógrafo de gases

1. Gas carrier

La función principal del gas carrier es transportar la muestra a través de la columna. Es la *fase móvil*, debe ser inerte en las condiciones usadas y no debe interaccionar químicamente con la muestra. Una segunda función es actuar como una matriz conveniente en el detector para la medida de los componentes en la mezcla.

La selección del gas carrier (portador) y su selección dependerán fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases mas utilizados son N_2 , H_2 , He o Ar. El H_2 tiene la menor viscosidad de todos, lo que significa que su uso es ventajoso en columnas capilares largas en las cuales se requiere flujos relativamente altos. La curva de van Deemter, que relaciona la altura de plato teórico de la columna con la velocidad de flujo linear de la fase móvil, a partir de la cual la eficiencia de la columna puede ser optimizada, es muy diferente para el H_2 y N_2 . Como se ve en la Figura hay un mínimo más achatado para el H_2 , lo que determina una eficiencia de la columna considerablemente mayor a velocidades de flujo altas.



Curva de Van Deemter para H_2 , He, He y N_2

2. Control de flujo y su medida

La medida y control del flujo del gas carrier es esencial para lograr una buena eficiencia de separación de la columna y para el análisis cualitativo de las mezclas. La eficiencia de una



columna depende de la velocidad lineal del gas, al cual se puede determinar fácilmente cambiando la velocidad de flujo hasta lograr el máximo número de platos (mejor resolución)

Para el análisis cualitativo de mezclas es esencial tener una velocidad de flujo constante y reproducible de forma que los tiempos de retención también sean reproducibles. La comparación de los tiempos de retención es la técnica mas rápida y sencilla para la identificación de componentes. Se debe tener en cuenta de que 2 o más compuestos pueden presentar el mismo tiempo de retención, pero ningún componente puede presentar 2 tiempos de retención diferentes en las mismas condiciones instrumentales. Por lo tanto, el tiempo de retención es una característica de cada soluto, pero no único. Obviamente un buen control de flujo es esencial para este método de identificación.

Sistemas de control de flujo

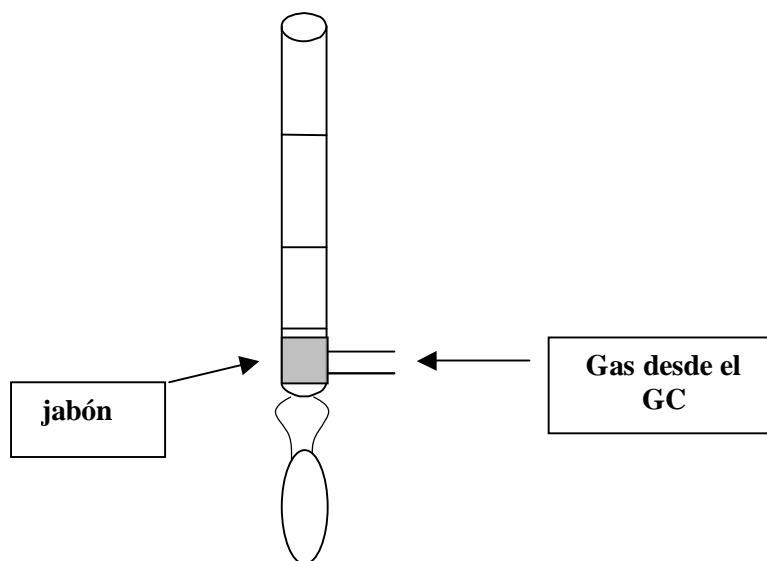
El primer sistema de control de flujo esta representado por los reguladores de dos etapas conectados a los cilindros de gas carrier, necesarios para reducir la presión del cilindro desde aprox. 2500 psi a un nivel de 20-60 psi.

Para cromatografía gaseosa isoterma (temperatura del horno constante durante toda la corrida), la presión de entrada constante es suficiente para tener una velocidad de flujo constante, asumiendo que la columna produce una caída de presión constante.

Para cromatografía gaseosa en la que se utilizan programas de temperatura, aun cuando la presión de entrada de la fase móvil es constante, la velocidad de flujo disminuirá a medida de que la temperatura de la columna aumenta. Esta disminución de la velocidad de flujo es debida al aumento de la viscosidad del gas carrier a temperaturas elevadas. En todos los cromatógrafos de temperatura programada, se debe utilizar un controlador diferencial de flujo que asegure una velocidad de flujo constante.

Medidores de flujo

El sistema más común utilizado en la medida de flujo de la fase móvil, esta representado por un flujímetro que utiliza burbujas de jabón líquido. Se trata de un tubo calibrado a través del que se permite fluir el gas carrier. Se forman burbujas en el jabón con una pera de goma en la parte inferior del tubo y al pasar el gas desde el cromatógrafo arrastra estas burbujas que recorren una distancia (volumen) en un determinado tiempo indicando una determinada velocidad de flujo (mL/min).



Medidor de flujo con jabón líquido

Como alternativas para la medida de la velocidad de flujo, se pueden utilizar sistemas electrónicos basados en sensores de estado sólido.

3. Sistemas de inyección

La muestra a ser analizada por cromatografía gaseosa puede ser de diferente naturaleza: gases, líquidos y sólidos. En consecuencia, el sistema de inyección debe contemplar estas características y permitir que la muestra sea introducida al cromatógrafo en forma rápida y cuantitativa. Para cada caso, se requiere de diferentes tipos y tamaños de columnas y por lo tanto se dispone de diferentes sistemas de inyección. Para los fines de esta discusión, se considerarán sólo columnas capilares y el sistema de inyección mas frecuente, que involucra la aplicación de un divisor (*sistema split*) de flujo, o la eliminación del mismo (*sistema splitless*).

Mientras que la inyección de la muestra en columnas empacadas normalmente no presenta problemas, una forma de introducir cantidad una pequeña y definida de muestra en una columna capilar, consiste en utilizar el sistema "split", es decir que sólo una cierta cantidad de la muestra inyectada llega a la columna. Esta cantidad se determina por la relación de split, la cual normalmente se encuentra en el rango 1:20-1:200. Dado que el sistema de "*split-injection*" puede provocar discriminación de los componentes de mayor punto de ebullición, no siempre puede ser utilizado con fines cuantitativos.

En todos los casos se debe considerar previamente el uso de jeringas apropiadas. El material de la aguja es acero inoxidable, al igual que el émbolo, mientras que el cuerpo de la jeringa es de vidrio borosilicatado. Un criterio útil en la selección de jeringas, consiste



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

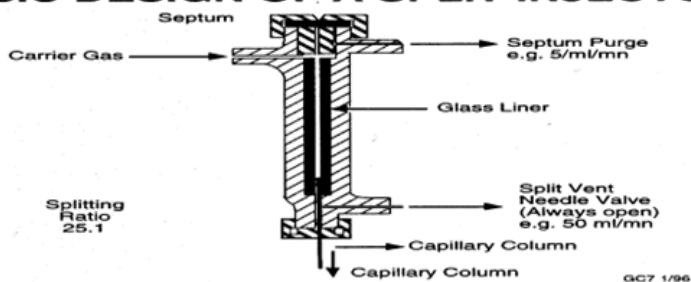
en utilizar jeringas cuyo volumen total sea al menos dos veces mayor que el volumen a ser inyectado. En todos los casos y aplicaciones, la jeringa y sus partes deben ser cuidadosamente limpiadas y enjuagadas con solventes apropiados entre inyecciones.

Modalidad *split*

Características

1. la muestra se vaporiza en un inyector a alta temperatura
2. la muestra vaporizada se divide (*split*) por lo que sólo una parte conocida de la muestra entra a la columna de separación
3. la relación normal de split utilizada está entre 10:1 a 200:1
4. el operador regula fácilmente la relación de split abriendo o cerrando una válvula y controlando los valores de flujo

BASIC DESIGN OF A SPLIT INJECTOR



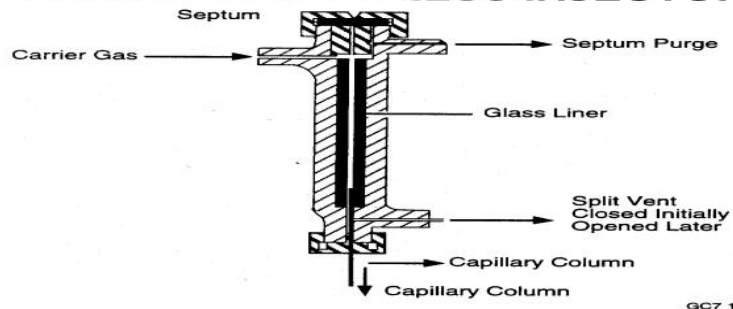
Otra forma de inyectar la muestra para columnas capilares es la técnica de "*splitless injection*", la cual es particularmente útil para muestras muy diluidas, dado que en este caso el sistema concentra la muestra en la entrada de la columna.

Modalidad *splitless*

Características y pasos a seguir:

1. se inserta en el inyector la jeringa y se aguarda alrededor de 5 segundos
2. se cierra la válvula de split (requiere purga de septa)
3. se inyectan entre 1 a 3 mL en la columna fría
4. se abre la válvula del split luego de 45 segundos para purgar el inyector (flujo 30-50 mL/min)
5. iniciar programa de temperatura de la columna (horno)

SCHEMATIC SPLITLESS INJECTOR





Finalmente, otra técnica es la de "on-column injection", en la cual la muestra es introducida directamente, por medio de una jeringa especial, en la columna, sin calentamiento previo o mezcla con el gas carrier.

Las columnas empacadas contienen la fase estacionaria sobre un soporte inerte, normalmente tierra de diatomeas, y esta completamente llena. Las columnas abiertas, en cambio, se caracterizan por un espacio abierto en el centro. Pueden contener un material de soporte (SCOT, support-coated-open tubular columns) o tener directamente cubierta la pared con la fase estacionaria (WCOT, wall coated-open tubular columns). La mayor parte del trabajo en cromatografía gaseosa actualmente se realiza utilizando columnas de tipo WCOT

4. Columna

La decisión más importante en la fijación de los parámetros para un análisis por cromatografía gaseosa, es la selección de la mejor columna o fase estacionaria. La otra decisión importante es la selección de la temperatura de la columna, pero se trata de una decisión menos crítica debido a la amplia posibilidad de programaciones que se pueden seleccionar y ensayar.

En la selección de una fase estacionaria se pueden seguir algunos o todos de los siguientes criterios:

- 1) *Información previa acerca de la separación requerida* - Las referencias en la literatura y las notas de aplicación son fuente de este tipo de información. Si se encuentran otras columnas disponibles en el laboratorio, evaluar los resultados al utilizarlas.
- 2) *Selectividad* – Determinar el tipo de interacción potencial entre el compuesto y la fase estacionaria (dispersión, dipolar, enlaces de hidrógeno). Si los compuestos tienen diferentes dipolos o pueden formar puentes de hidrógeno, considerar una fase estacionaria selectiva con esas características.
- 3) *Polaridad* – Utilizar la fase estacionaria más no-polar que provea las separaciones requeridas.
- 4) *Límites de temperatura* – Compuestos con altos punto de ebullición o pesos moleculares elevados requieren altas temperaturas de columna para evitar tiempos de retención extremadamente largos. Los límites de temperatura menores para las fases estacionarias polares, restringen su uso a compuestos con bajo o medio punto de ebullición (como aproximación a su volatilidad).
- 5) *Actividad de cada compuesto* – Las columnas con fases estacionarias no polares generalmente son las más inertes. Con fases polares se pueden experimentar "tailings" importantes en los picos o adsorción.



- 6) *Tiempo de análisis* – Algunas fases estacionarias dan separaciones satisfactorias en menos tiempo de corrida.
- 7) *Capacidad* – Las fases estacionarias similares en polaridad a los compuestos a separar, tienen mayor capacidad para esos compuestos.
- 8) *Sangrado* – En general, las fases estacionarias no polares tienen menos sangrado. Compuestos con elevados PE ó PM eluyen en zonas de alta temperatura donde el sangrado de la columna es mas severo. Fases estacionarias no polares no sólo tienen menos sangrado, sino que además el máximo de sangrado ocurre a mayores temperaturas.
- 9) *Detectores selectivos* – Se deben evitar las fases estacionarias que contengan especies o grupos funcionales que generen una fuerte respuesta a un detector selectivo (ej. cianopropil con NPD). En este caso usualmente ocurren derivas extremas de la línea de base y elevado ruido.
- 10) *Versatilidad* – Para análisis múltiples, se pueden requerir diferentes fases estacionarias para obtener una óptima separación. En algunos casos, diferentes análisis pueden ser realizados con una sola fase estacionaria sacrificando calidad en la respuesta y obteniendo resultados aceptables. Esta práctica reduce el número de columnas necesarias, lo que reduce la complejidad de su manejo y el costo.

5. Programación de temperatura

La columna se encuentra termostatzada de modo de obtener una buena separación en un tiempo razonable. Por lo tanto se hace necesario mantener la columna en un amplio rango de temperaturas diferentes, desde temperatura ambiente hasta 360 °C. El control de la temperatura de la columna es una de las formas más sencillas y más efectivas de influenciar la separación de los componentes. La columna se fija entre un inyector mantenido a una temperatura de inyección, y un detector mantenido a una temperatura también predeterminada. Por lo tanto, se debe definir la temperatura a la que cada uno de los componentes opera.

➤ Temperatura del inyector

La temperatura del inyector debe ser suficientemente alta como para vaporizar la muestra en forma rápida, pero lo suficientemente baja como evitar su descomposición térmica o rearrreglos químicos.

La determinación de los valores óptimos se logra mediante práctica y experiencia.

➤ Temperatura de la columna

La temperatura de la columna debe ser lo suficientemente alta como para asegurar que los componentes de la muestra atraviesen la columna a una velocidad razonable. Sin embargo, no puede ser mayor que el punto de ebullición de la muestra; de hecho es



preferible que la temperatura de la columna se encuentre por debajo del punto de ebullición. Se debe tener en cuenta de que la temperatura de la columna debe operar a una temperatura a la que la muestra está en estado *vapor*, pero no debe estar en estado de *gas*. ES decir que en cromatografía gaseosa, la temperatura debe ser mantenida por encima del "punto de rocío" de la muestra, pero no por encima de su punto de ebullición. Las técnicas utilizadas implican el uso de sistemas isotermos (donde la temperatura de la columna se mantiene constante) o de temperatura programada (PTGC), donde la columna se somete a un incremento lineal de la temperatura con el tiempo.

➤ Temperatura del detector

La temperatura del detector depende fundamentalmente del tipo de detector empleado. Sin embargo, como regla general la temperatura del detector y la de su conexión a la salida de la columna, deben ser suficientemente altas como para evitar la condensación de la muestra. Si la temperatura es muy baja y ocurre condensación, se producirá ensanchamiento de los picos o la ausencia total de los mismos.

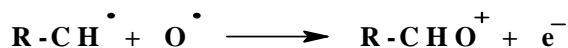
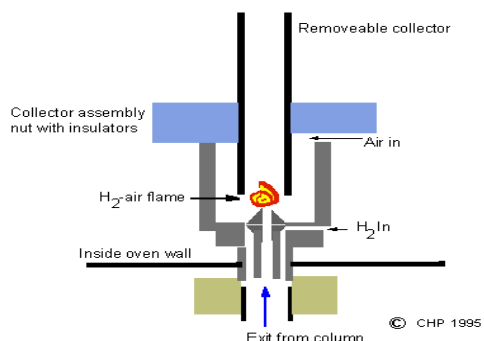
En el caso del detector de ionización de llama, una temperatura mínima razonable es de 250 °C.

6. Detectores

El detector debe ser sensible a los efluentes de la columna y capaz de suministrar un registro de la cromatografía en la forma de un cromatograma. La señal del detector debe ser proporcional a la cantidad de cada soluto (analito). Con lo cual debe ser posible realizar un análisis cuantitativo.

Se han desarrollado una gran cantidad de detectores para monitorear los componentes que son separados en el efluente del cromatógrafo de gases. Los detectores mas usados pertenecen a la categoría de ionización. El principio aplicado consiste en la medida de los cambios de conductividad eléctrica causados por cambios en las corrientes de iones generados en la llama del detector.

El FID es el detector mas utilizado, ya que cumple con todos los requerimientos de un buen detector para cromatografía gaseosa: alta sensibilidad, muy buena estabilidad, respuesta rápida (1 msec), bajo volumen muerto (1 mL) y amplia respuesta linear.





Características generales del detector de ionización de llama (FID)

1. muy sensible, cantidad mínima detectable 10^{-11} g (aprox. 50 ppb)
2. aplicable solamente al análisis de compuestos orgánicos
3. destructivo
4. muy buena linealidad
5. muy buena estabilidad (poco afectada por cambios de flujo o temperatura)
6. límite de temperatura 400 °C
7. gas carrier H_2 , He, N_2 (los gases deben ser de alta pureza)

Cuando se busca minimizar la interferencia de la matriz que contiene los componentes que se quieren analizar, normalmente se recurre al uso de detectores selectivos. En la mayor parte de los casos, estos detectores son más sensibles para elementos específicos que el detector de ionización de llama, lo cual los hace ideales para el análisis de trazas en matrices complejas. Por lo tanto el número de pasos de extracción y concentración puede ser disminuido o aún eliminado.

Algunos de los detectores selectivos más utilizados en cromatografía gaseosa son: el de captura electrónica (ECD) para compuestos clorados, el fotométrico de llama (FPD) para moléculas que contengan azufre y fósforo y el detector de nitrógeno-fósforo (NPD) para compuestos nitrogenados y fosforados.

7. Procesamiento de datos

El procesamiento de datos en cromatografía incluye tres objetivos:

- coleccionar y procesar la señal proveniente del detector de modo de producir un cromatograma y la información correspondiente como área de los picos, tiempos de retención y ancho de picos
- coleccionar y analizar los datos de modo de obtener información cualitativa y cuantitativa y generar los reportes correspondientes
- optimizar los parámetros cromatográficos.

Los datos obtenidos pueden ser procesados mediante un sistema que incluya un registrador e integrador sin ninguna o muy poca capacidad de procesamiento, o a través de sistemas computarizados que incluyen un procesamiento posterior (post-run analysis) más sofisticado y completo mediante el empleo de un software apropiado.



GUÍA DEL SOFTWARE

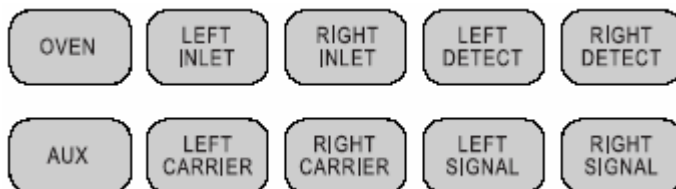
Chrom Card 32-bits

El programa Chrom-Card ha sido diseñado para ofrecer la mejor combinación de prestaciones unida a la simplicidad de un Integrador, para la adquisición de datos de los análisis en Cromatografía de Gases.



ESPECIFICACIONES INICIALES

Comandos principales pertenecientes al menú.




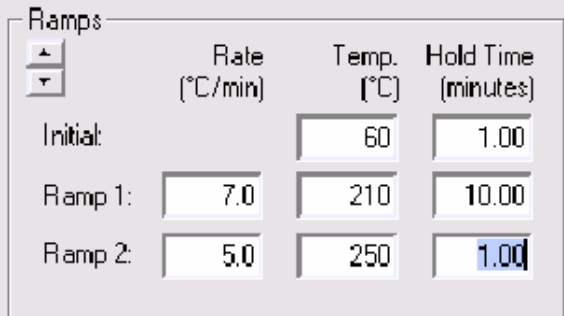
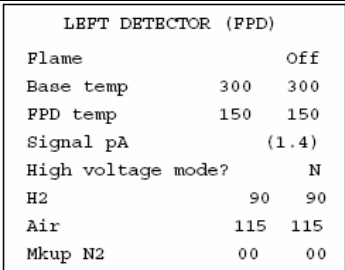
Estabilizar la temperatura del detector de Ionización de llama (FID) a 150 °C oprimiendo el botón *LEFT DETECT* y posteriormente ubicando el cursor en el parámetro *Temp* para introducir este valor.

Oprimir el botón *LEAK CHECK* para evaluar las fugas que pueda tener el equipo.

```
LEAK CHECK COLUMN?  
Exit w/o Leak check  
Eval Right column  
Eval Left column
```

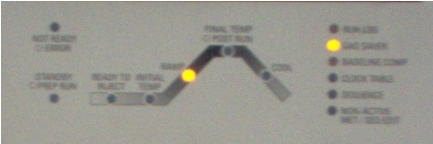
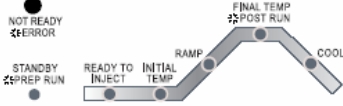


DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

Abrir las válvulas de hidrogeno y de aire, corroborando que se encuentren a presión entre 50 a 60 psi.																												
PROGRAMACIÓN																												
Oprimir el botón <i>OVEN</i> para programar la temperatura del horno por medio de rampas hasta obtener una adecuada separación de los analitos. La temperatura del horno se programa llevando el cursor al indicador <i>TEMP</i> y las rampas se establecen indicando el gradiente de temperatura.	 <table><tr><th></th><th>Rate (°C/min)</th><th>Temp. (°C)</th><th>Hold Time (minutes)</th></tr><tr><td>Initial:</td><td></td><td>60</td><td>1.00</td></tr><tr><td>Ramp 1:</td><td>7.0</td><td>210</td><td>10.00</td></tr><tr><td>Ramp 2:</td><td>5.0</td><td>250</td><td>1.00</td></tr></table>		Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Hold Time (minutes)	Initial:		60	1.00	Ramp 1:	7.0	210	10.00	Ramp 2:	5.0	250	1.00											
	Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Hold Time (minutes)																									
Initial:		60	1.00																									
Ramp 1:	7.0	210	10.00																									
Ramp 2:	5.0	250	1.00																									
Oprimir el botón <i>LEFT DETECT</i> para programar las condiciones del FID (Detector De Ionización De Llama) se lleva el cursor al parámetro <i>Flame</i> presionando <i>on</i> para que se produzca la ignición (Se recomienda cuando la temperatura del detector supere los 100°C) y el detector pueda llegar a la temperatura necesaria. Luego llevar el cursor hasta los parámetros <i>H2</i> , <i>Air</i> y presionar <i>on</i> para permitir el flujo de estos gases, donde el aire debe tener una proporción 15 veces mayor que la del hidrógeno.	 <table><tr><th colspan="3">LEFT DETECTOR (FPD)</th></tr><tr><td>Flame</td><td></td><td>Off</td></tr><tr><td>Base temp</td><td>300</td><td>300</td></tr><tr><td>FPD temp</td><td>150</td><td>150</td></tr><tr><td>Signal pA</td><td></td><td>(1.4)</td></tr><tr><td>High voltage mode?</td><td></td><td>N</td></tr><tr><td>H2</td><td>90</td><td>90</td></tr><tr><td>Air</td><td>115</td><td>115</td></tr><tr><td>Mkup N2</td><td>00</td><td>00</td></tr></table>	LEFT DETECTOR (FPD)			Flame		Off	Base temp	300	300	FPD temp	150	150	Signal pA		(1.4)	High voltage mode?		N	H2	90	90	Air	115	115	Mkup N2	00	00
LEFT DETECTOR (FPD)																												
Flame		Off																										
Base temp	300	300																										
FPD temp	150	150																										
Signal pA		(1.4)																										
High voltage mode?		N																										
H2	90	90																										
Air	115	115																										
Mkup N2	00	00																										
Oprimir el botón <i>LEFT INLET</i> para programar las condiciones del inyector, ubique el cursor en los parámetros <i>Temp</i> y																												



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

<p><i>Pressure</i> para programar la temperatura y la presión del inyector.</p> <p>Luego ubique el cursor en el parámetro <i>Mode</i> para especificar la cantidad de muestra en la columna para no saturarla, en donde en el modo <i>split</i> se divide el flujo y en el modo <i>splitless</i> no hay división.</p> <p>Dependiendo de la concentración presumible del analito en la muestra se selecciona cual es el modo adecuado de inyección. El modo <i>split</i> se utiliza para analizar componentes mayoritarios de muestra o para analizar muestras que, por su estado físico, no se pueden diluir antes de la inyección.</p>	<div data-bbox="1052 298 1308 642"> <p>LEFT INLET</p> <p>Temp 230 230</p> <p>Pressure 30 30</p> <p>Mode splitless</p> <p>Total flow (60.0)</p> <p>Split flow 57 57</p> <p>Splitless time 0.8</p> <p>Const sept purge? Y</p> </div> <div data-bbox="1003 699 1360 831"> <p>XX INLET MODE</p> <p>* Split <</p> <p>Splitless</p> <p>Splitless w/surge¹</p> </div>
<p>Oprimir el botón RIGTH CARRIER para regular el flujo necesario del gas de arrastre.</p>	<div data-bbox="1008 877 1357 1209"> <p>LEFT CARRIER¹</p> <p>Col. flow 3.0</p> <p>Pressure 30 30</p> <p>Flow mode con pres</p> <p>Gas saver flow Off</p> <p>Vacuum comp Off</p> </div>
<p>ESTADO CROMATOGRAFICO DE LA INYECCION DE MUESTRA</p> 	
<p>En este punto el cromatógrafo de gases esta llegando a la temperatura editada en el menú del horno, la corrida no puede iniciar en este momento así, ya hayan sido programados los otros parámetros</p>	<p>NOT READY</p> 

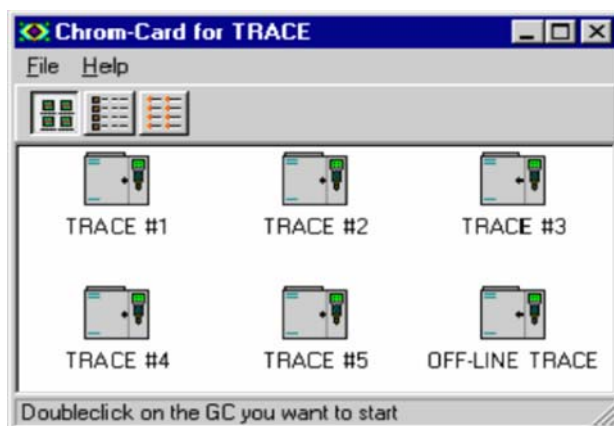


DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO “CLORPIRIFOS” EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

El horno ya ha llegado a la temperatura inicial programada con anterioridad, se oprime la tecla PREP RUN para iniciar la secuencia automática antes de la inyección de la muestra.	<p align="center">STANDBY</p>
En este momento en cromatógrafo de gases tiene todas las condiciones listas para el análisis, el indicador del STANDBY/ PREP RUN se enciende y se apaga durante esta fase.	<p align="center">PREP RUN</p>
Esta luz se enciende cuando la fase PREP RUN ha finalizado y el equipo está listo para inyectar la muestra; después de inyectar se oprime la tecla STAR.	<p align="center">READY TO INJECT</p>
Esta luz se enciende después de la inyección y permanece así durante el tiempo programado en el horno.	<p align="center">INITIAL TEMP</p>
Esta luz se enciende cuando se inicia la primera rampa y permanece así hasta la última.	<p align="center">RAMP</p>
Este bombillo se enciende cuando el cromatógrafo de gases llega a la última rampa programada y el horno se encuentra en la temperatura final.	<p align="center">FINAL TEMP</p>
Durante esta fase el cromatógrafo de gases retorna a su temperatura y presión inicial, después de esto usted puede cargar o programar una nueva secuencia.	<p align="center">COOL</p>
PROCEDIMIENTO DEL SOFTWARE	

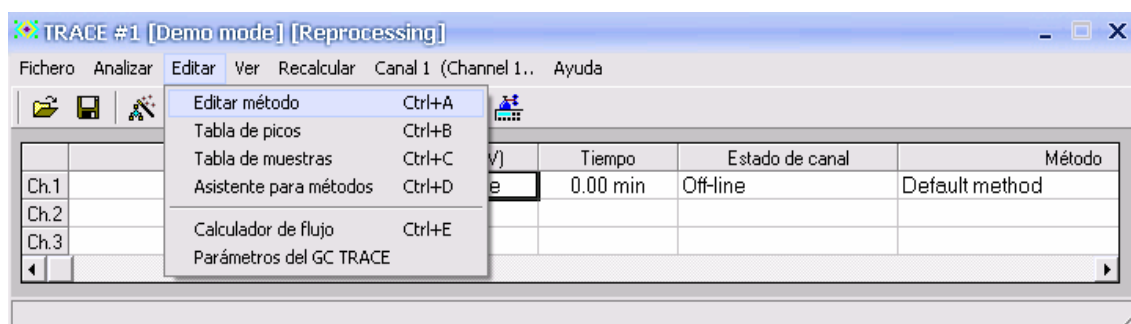


DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP



Primero hay que abrir el programa Chrom-Card para el cromatógrafo de gases THERMO FINNIGAN, luego se visualiza la siguiente pantalla de dialogo en donde encontramos varias opciones, por tanto hay que seleccionar la opción que está configurada al sistema TRACE # 1. (El software permite operar hasta 5 equipos)

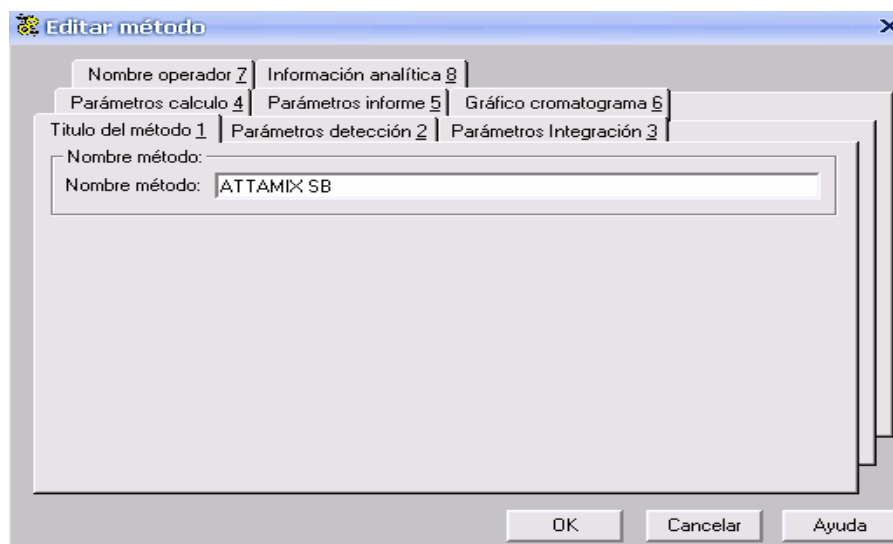
Luego el sistema envía a la siguiente ventana, donde se introducen los comandos necesarios para realizar un análisis cromatografico. Lo primero que se debe hacer es editar un método en donde se configuren todas las condiciones para el análisis en el menú *Editar* y luego *Editar método*.



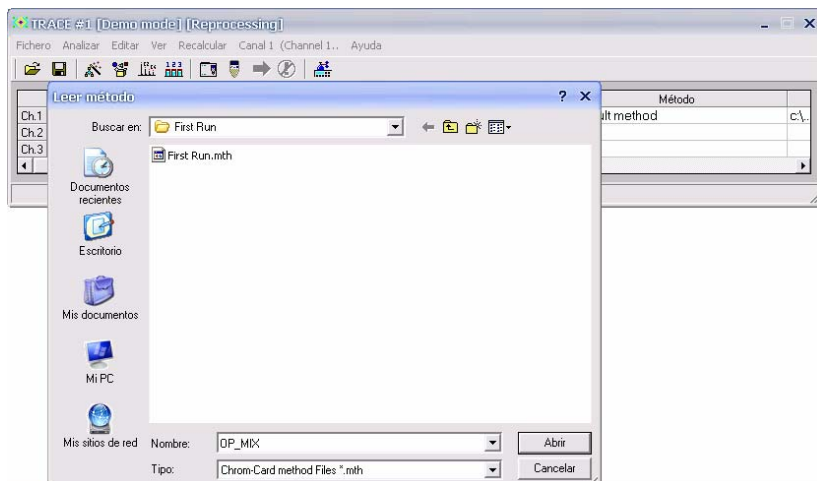
A continuación se despliega una ventana de dialogo en donde se introducen todos los parámetros para configurar el método. Desplegando cada una de las pestañas el sistema solicita información sobre la configuración del método.



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP



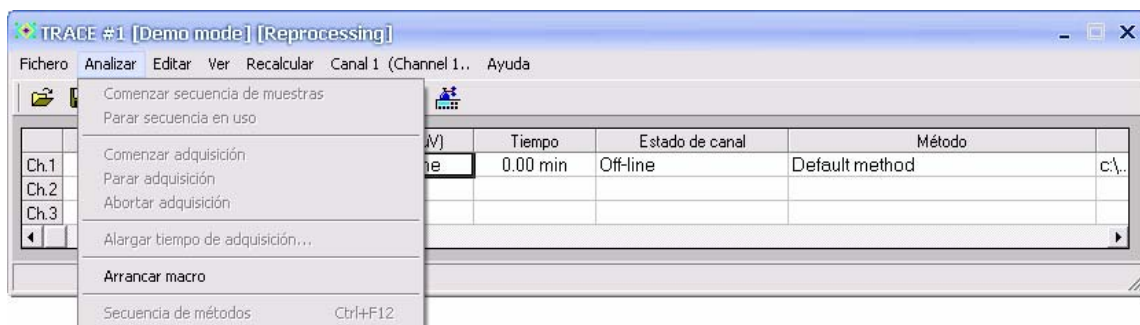
Una vez editado el método, se ejecuta en el icono de la carpeta y luego se escoge el método a utilizar.



El siguiente paso a seguir, es realizar las curvas de calibración, en donde hay que inyectar las diluciones patrón. Para inyectar estas diluciones hay que ir al menú *Analizar* y luego a la opción *Comenzar adquisición* una vez se haya inyectado la solución.

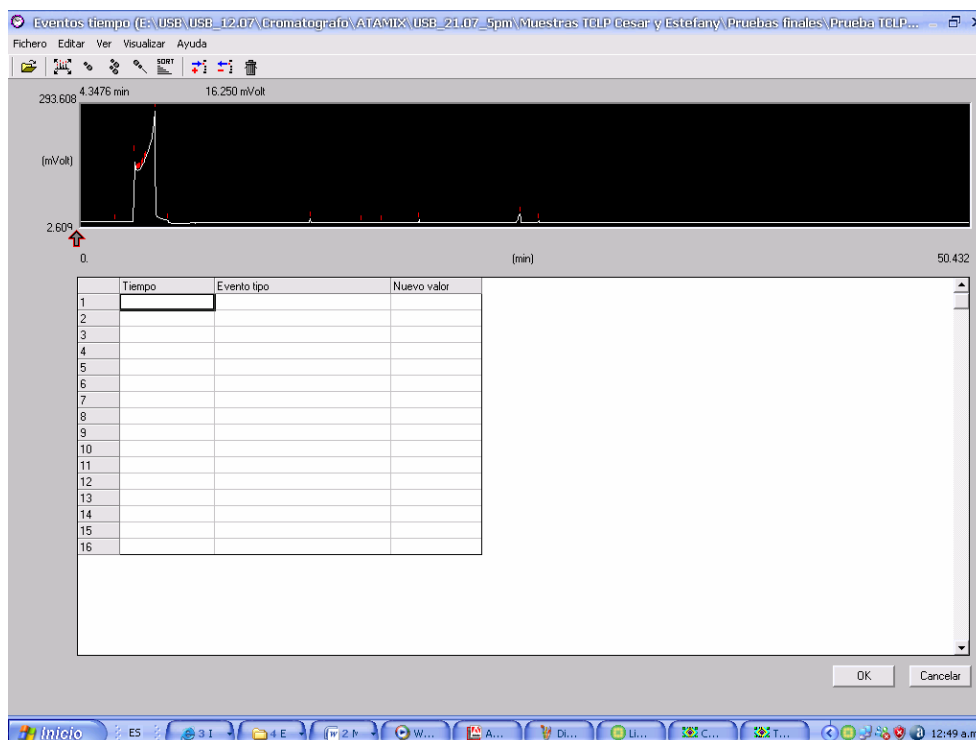


DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP



Para lograr realizar las curvas de calibración el programa debe reconocer los picos de los cromatogramas de las diluciones, para esto hay que ir al icono tabla de picos ubicado debajo del menú *Editar*.

Para ver los tiempos de retención de cada uno de los compuestos hay que ubicar el cursor en el pico de interés y realizar un zoom para verlo con más detalle. Luego de esto hay que llenar las casillas correspondientes para los diferentes compuestos y dar la opción OK.





**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Para realizar las curvas de calibración hay que introducir las diluciones patrón en la tabla de muestras el cual se encuentra en un icono en la parte inferior del menú *Ver* en la ventana de dialogo *TRACE # 1*.

Para editar la tabla de picos debe correr un patrón analítico de referencia, posteriormente deberá en la tabla de picos en el icono de archivos abrir el archivo correspondiente al patrón. La edición de la tabla de picos exige que inicialmente, haciendo doble clic en la celda del tiempo de retención, se digite el tiempo de retención que corresponde a cada pico con base en un cromatograma patrón, posteriormente deberá asignar el nombre correspondiente a cada tiempo de retención. Al finalizar el registro de cada uno de los picos deberá dar clic en el icono OK para almacenar los datos editados.

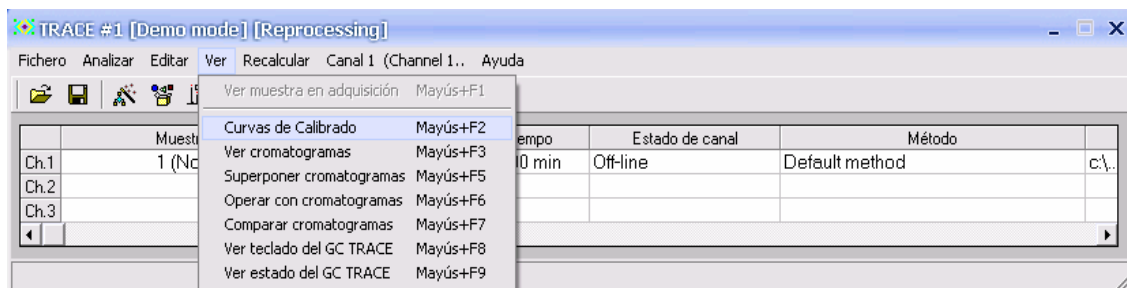
Al visualizar esta ventana de dialogo se introduce el nombre que se le quiera dar a la dilución, luego en la opción *Fichero* se busca la ubicación del archivo de la dilución y por ultimo en la opción *Tipo* se especifica que es una concentración conocida la cual se puede introducir en la opción *Editar concentraciones* y por último se da OK.

ID	Nombre de muestra	Fichero	Tipo	S.A.	I.S.	X.F.	GC method filename
1	Act.						
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							
23							
24							
25							
26							
27							
28							

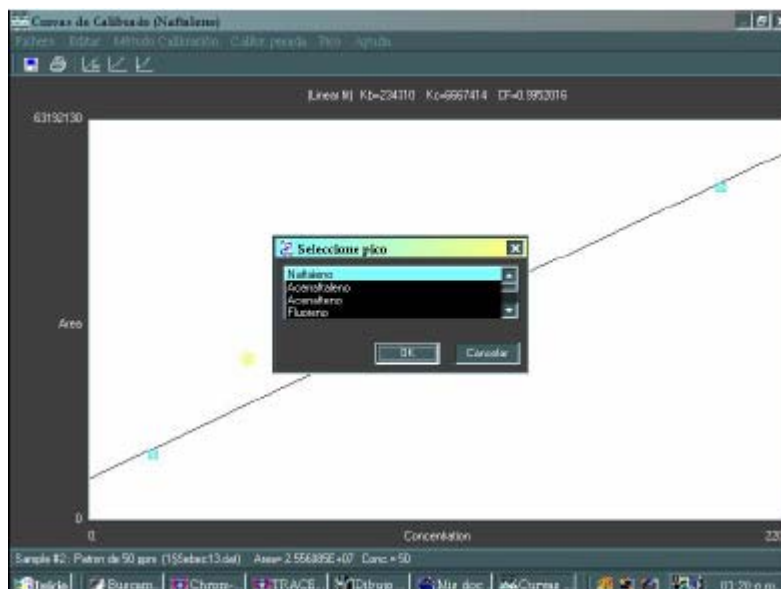


DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

Para realizar las curvas de calibración se va al menú *Ver* luego se activa la pestaña *Curvas de Calibrado*.



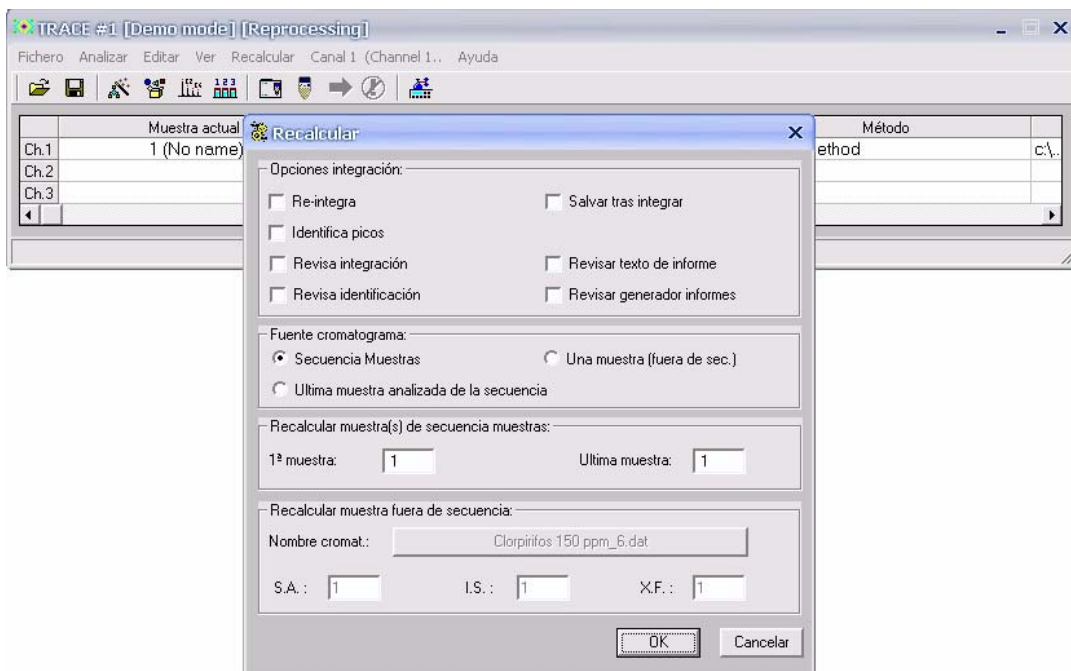
Estando en curvas de calibrado se selecciona cada uno de los picos para ajustar los puntos de las diluciones a la recta, en el menú *Pico*.



Para generar el reporte se va a la ventana de dialogo *recalcular* y se le asignan las características necesarias para la elaboración del informe.



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP



Este es el formato que arroja el equipo especificando, de acuerdo a la estandarización los analitos que identifico el cromatógrafo, para guardar se va archivo.

```
Investigación en Aerosoles HAP

Method Name : Julio 11
Method File : C:\...\Chrom-Card Trace-Focus GC\data\Validation HAP's\Curva de
calibración_mth
Chromatogram : 1804ch042
GC Method :
Operator ID : Edwin, David Company Name : Uni Salle
Analysed : 27/07/05 16:28 Printed : 22/09/05 10:10
Sample ID : Muestra Colegio La Merced 09 Channel : (FID)
($ 24)
Analysis Type : UnkNoun (Area) Calc. Method : External STD

Calib. method : using Least Squares to Linear fit
!!! Warning missing one or more peaks.

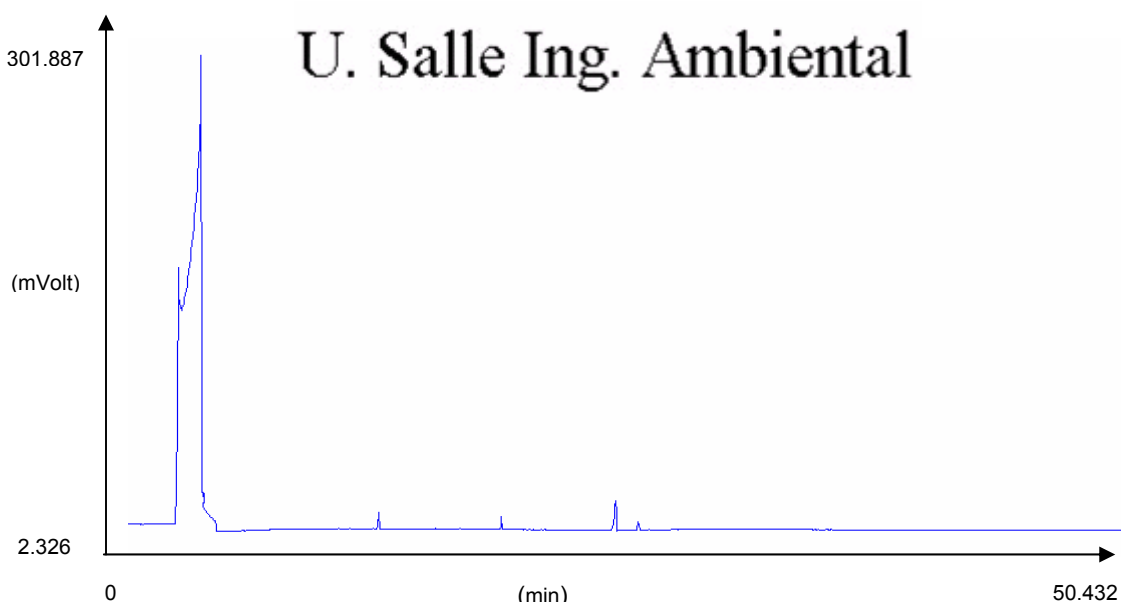
S.A. X.F.
-----
1.0000 1.0000

Component Name ug/ml Ret.Time Area BC Resp. Fact. Rel.Ret.Time
-----
Naftaleno 2.0602020E+01 3.86 1840155 FU 0.2916
Acenafaleno 3.0435830E+01 9.85 863676 FU 1.0000
Acenafeno 1.7638410E+01 10.82 3719564 FU 1.0987
Penantreno 2.1104200E+01 18.97 1213175 FU 1.0000
Antraceno 3.4347930E+01 19.23 840578 FU 1.0137
Fluoranteno 1.2167870E+01 27.02 508729 FU 0.9475
Pireno 1.8469640E+02 28.52 1565411 FU 1.0000
Benzo(a)antrac 2.1122 766146 FU 1.2617
criseno 3.0941 2650939 FU 1.3724
Benzo(k)fluorante 4.2231730E+01 49.21 542795 FU 1.7285

Component Name ug/ml
-----
Naftaleno 2.0602020E+01
Acenafaleno 3.0435830E+01
Acenafeno 1.7638410E+01
Fluoreno 0
Penantreno 2.1104200E+01
Antraceno 3.4347930E+01
Fluoranteno 1.2167870E+01
Pireno 1.8469640E+02
Benzo(a)antrac 2.1122
criseno 3.0941
Benzo(b)fluoranten 0
Benzo(k)fluorante 4.2231730E+01
Benzo(a)pireno 0
Ind(1,2,3-c-d)pir 0
Dibe(a,b)antrac 0
Benzo(g,h,i)peril 0
Unknoun 1292.1740
Totals 2.5407820E+02
```



Se cierra la ventana anterior y aparece el cromatograma correspondiente al análisis de la muestra



PROCEDIMIENTOS PREVIOS A LA INYECCIÓN

Antes de inyectar cualquier tipo de muestra es necesario establecer y tener en cuenta procedimientos previos que facilitan el análisis de datos y que son necesarios para desarrollar las lecturas de los cromatogramas-

1. Extracción de la muestra

- 1.1 Para guiarse en la selección del procedimiento de extracción apropiado, tenga en cuenta la siguiente tabla.

Tabla 1. Métodos de extracción de la muestra para compuestos semivolátiles y no volátiles.

Método EPA	Descripción
3510	Extracción líquido – líquido por embudo de separación. <small>(Ver anexo 1)</small>
3540	Para muestras sólidas; extracción por soxhlet.
3520	Extracción continua líquido – líquido.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

3541	Para muestras sólidas; extracción Automática por soxhlet.
------	---

En general, las muestras de agua se extraen a un pH neutro con cloruro de metilo, utilizando el método 3510 o el 3520. Las muestras sólidas se extraen utilizando el método 3540 o el 3541 que usa como solvente para la extracción cloruro de metileno/acetona (1:1) o hexano/acetona (1:1).

- 1.2 Los procedimientos de extracción que utilicen soluciones con un pH menor de 4 o mayor de 8 no son apropiados para este método.

Método de extracción Líquido/ Líquido por Embudo de separación.

Materiales

Embudo de separación (1 L)
Embudo de separación de 500 ml
Erlenmeyer de 250 ml
Probeta de 100 ml
Pipeta de 10 ml
Pipeteador
pHmetro
Soporte y anillo.

Reactivos*

Solvente de extracción

La elección del solvente depende de la columna, el tipo de detector y la solubilidad del plaguicida.

SOLVENTE	PUNTO DE EBULLICIÓN
Diclorometano, CH_2Cl_2	39 °C
Hexano, C_6H_{14}	68.7 °C
2 – Propanol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	82.3 °C
Ciclohexano, C_6H_{12}	80.7 °C
Acetato de nitrilo, CH_3CN	81.6 °C

Acido Sulfúrico, H_2SO_4 .

Hidróxido de Sodio NaOH 10 N.

* Todos los reactivos utilizados deben ser grado analítico.



PROCEDIMIENTO

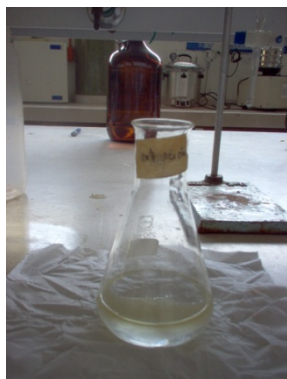
1. Revise el pH de la muestra y ajuste a 7.00 si es necesario, usando Acido sulfúrico H_2SO_4 o Hidróxido de Sodio NaOH 10 N.
2. Tome un litro de muestra y transfiera al embudo de separación de 1 L.
3. Adicionalmente, agregue al embudo 60 ml del solvente de extracción y agite vigorosamente por 1-2 minutos con ventilación periódica para liberar el exceso de presión.

Figura 2. Extracción de la muestra previa a la cromatografía



4. Mantener el embudo de separación en el soporte por aproximadamente 10 minutos para asegurar la disociación de las capas.
5. Recolectar el solvente extraído en un Erlenmeyer. Si el solvente extraído, presenta emulsiones o impurezas disponga en un embudo de separación de 500 ml y repita los pasos 4 y 5.

Figura 3. Recolección de la extracción.



6. Repetir 2 veces más el procedimiento, desde el paso 3.



7. Concentrar el solvente extraído si es necesario usando el rotoevaporador.
 - 7.1 Adicionar el solvente extraído en un balón de 500ml.
 - 7.2 Seleccionar la temperatura a la cual ebulle el solvente utilizado.
 - 7.3 Conectar los balones del solvente extraído y el de recuperación.
 - 7.4 Abrir la llave de circulación de agua y verificar buen flujo.
 - 7.5 Encender las unidades de calentamiento y rotación.
 - 7.6 Llevar a volumen de concentración deseado.

Figura 4. Sistema de concentración Rotoevaporador



Posterior a la concentración concluir con la inyección en el cromatografo a las condiciones indicadas anteriormente y realizar el analisis de datos correspondiente.

**PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN Y VALIDACIÓN
EJEMPLO PARA EL INGREDIENTE ACTIVO CLORPIRIFOS PRESENTE EN EL PLAGUICIDA
ORGANOFOFORADO ATTAMIX SB**

**DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO INSTRUMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN
DE CLORPÍRIFOS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES DE ALTA RESOLUCIÓN CON
DETECCIÓN POR IONIZACIÓN DE LLAMA.**

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Al inicio de cualquier ensayo de determinación analítica de compuestos en un laboratorio se debe cumplir con consideraciones técnicas que demuestran la capacidad para el



desarrollo del trabajo, así se debe tener definido un método o procedimiento que describa el ámbito de aplicación, los pasos a seguir en la realización del trabajo, el proceso calibración, los patrones y materiales de referencia, el tratamiento de los datos obtenidos, los cálculos y la expresión de los resultados, los criterios de aceptación ó rechazo y la incertidumbre de la medida.

En principio el proceso de realización de ensayos y calibraciones para determinación y análisis de un analito de interés incluye la selección de métodos y esta es responsabilidad y decisión del propio laboratorio. En este aspecto se pueden o usar métodos normalizados y reconocidos pero adecuados a las condiciones del laboratorio para lo que se deberá realizar una revalidación del método o se pueden desarrollar métodos propios que deben ser validados para demostrar la confiabilidad de los ensayos.

La validación de métodos de análisis esta enmarcada por las posibilidades técnicas al alcance del laboratorio, como disponibilidad de patrones de referencia confiables, equipos de medición con detectores de alta sensibilidad u otros que se constituyan como dificultades técnicas para la realización del análisis y la exactitud requerida, que puedan afectar la calidad y la fiabilidad de los resultados de los diferentes ensayos. Por lo tanto es requisito indispensable que exista un procedimiento comprensible, fácil de implementar y validado en donde se consideren factores como la respuesta lineal frente a diferentes concentraciones de analito, la exactitud, la selectividad, la precisión y la exactitud con el propósito de que la dispersión y variabilidad de los resultados sea la mas baja posible y de esta manera la incertidumbre del método este bajo control frente a resultados obtenidos por otros laboratorios.

A continuación se dan algunas definiciones importantes y que deben tenerse en cuenta en el proceso de validación de un método de análisis:

DESARROLLO DE MÉTODOS PARA ANÁLISIS

El desarrollo de un método de análisis consiste en realizar los pasos necesarios de ajuste de cada una de las variables involucradas durante el tratamiento de la muestra así como de los parámetros instrumentales para la determinación del analito en estudio.



CALIBRACIÓN

La calibración es un conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre las magnitudes que indique un instrumento de medición o un sistema de medición, o valores representados por una medida materializada o por un material de referencia y los valores correspondientes determinados por medio de los patrones.

VALIDACIÓN DE MÉTODOS

La validación es la confirmación mediante el suministro de una evidencia objetiva que se han cumplido los requisitos para una utilización a aplicación específica prevista. El objetivo de la validación de un método es confirmar y documentar que los resultados producidos por una técnica analítica determinada en análisis de productos específicos son confiables. De esta manera en un proceso de validación deben considerarse los parámetros de selectividad, linealidad, precisión, exactitud, sensibilidad y robustez.

SELECTIVIDAD O ESPECIFICIDAD

Este parámetro se refiere a la propiedad del método de producir una señal o respuesta medible debida solo a la presencia del analito de interés y libre de interferencias de otros componentes presentes o generados en la matriz de estudio.

LINEALIDAD

En un método analítico la linealidad se refiere a la proporcionalidad entre la concentración de analito y su respuesta en un sistema de detección definido. Junto a este parámetro se determina también el rango lineal o intervalo de concentraciones máxima y mínima dentro de las cuales se prueba que el método es lineal.

PRECISIÓN



La precisión cuantifica la dispersión de las medidas alrededor del punto medio o valor central y corresponde al grado de concordancia entre los diferentes ensayos individuales cuando el método por validar se aplica repetidamente con alícuotas provenientes de una muestra homogénea.

Matemáticamente la precisión se expresa como la desviación estándar (σ) o más comúnmente como la desviación estándar relativa (RDS por su sigla en inglés) o por el coeficiente de variación (CV):

$$\sigma = ((\sum Xi - X_{prom}) / (n - 1))^{1/2}$$

$$X_{prom.} = \sum Xi / n$$

$$RDS = \sigma \cdot 100 / X_{prom}$$

INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

Parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que en forma razonable se le podrían atribuir a la magnitud por medir.

REPETIBILIDAD

Cercanía entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas en las mismas condiciones de medición, las cuales incluyen el mismo procedimiento, la misma muestra, el mismo observador, en mismo instrumento de medición en las mismas condiciones, el mismo lugar y la repetición del análisis dentro de un periodo de tiempo corto.

REPRODUCIBILIDAD

Cercanía entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas bajo condiciones de medición diferentes, las cuales incluyen entre otras; el



principio de medición, el método de medición, el observador, el instrumento de medición, el patrón de referencia, el lugar, las condiciones de uso y el tiempo.

2. METODOLOGÍA

2.1. DESARROLLO DE UN MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINACIÓN DE CLORPÍRIFOS.

El desarrollo del método cromatográfico para determinación y análisis de clorpirifos se realizó en un equipo de cromatografía de gases Trace GC Ultra marca Thermo finnigan con detector de ionización de llama (GC-FID). Este equipo tiene adaptado un autoinyector AI 3000 marca Thermo con una jeringa de inyección marca Hamilton de 10 μ L de capacidad. La columna utilizada para la separación cromatográfica fue una columna capilar para propósitos generales marca Restek y codificada como Rtx - 5 con una fase de 5% difenil – 95% dimetilpolisiloxano de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.50 μ m de diámetro de fase, esta columna es estable hasta una temperatura de 340 °C.

A partir de un estándar de referencia de clorpirifos de 1000 mg/L marca Restek se preparó una solución de trabajo de clorpirifos en diclorometano de una concentración de 500 mg/L de tal manera que bajo condiciones definidas de operación de análisis del equipo de cromatografía como flujo de gas transportador y temperaturas para el inyector, el detector y el horno se produjera una señal simétrica, definida y distinguible con respecto al solvente de dilución. Bajo estas condiciones se realizaron 8 repeticiones del análisis de la solución y se determinó la repetibilidad de la señal producida por el clorpirifos y el tiempo de retención del compuesto con los tiempos de inicio y final del pico eluido.

2.2. VALIDACION DEL METODO DE ANALISIS INSTRUMENTAL PARA LA DETERMINACION DE CLORPIRIFOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES Y DETECCION MEDIANTE IONIZACION POR LLAMA.



Para el proceso de validación del método instrumental de análisis de clorpirifos se determinaron los siguientes parámetros:

2.2.1. Selectividad o especificidad: el estudio en este caso consistió en la determinación de pureza y homogeneidad del pico como respuesta al analito y su asociación a tres diferentes concentraciones de clorpirifos puro en diclorometano (500, 200 y 75 mg/L) preparadas a partir de un estándar de referencia de 1000 mg/L. En estos ensayos se tomó como referencia el tiempo de retención al cual se presentó la respuesta generada por el compuesto puro y su comparación con el cromatograma al inyectar en el sistema de análisis solución sin muestra (blanco: diclorometano). Este análisis se realizó bajo dos condiciones diferentes de temperatura del horno establecidas para el equipo de cromatografía. Una de las condiciones establecidas fue aquella sugerida por el distribuidor del plaguicida y la siguiente condición de temperatura de separación se creó a partir de los primeros resultados pero teniendo en cuenta la posibilidad de reducción del tiempo de análisis. En cada caso se realizaron inyecciones de 1 μ L de solución.

2.2.2. Linealidad:

- **Rango lineal:**
- **Pendiente**
- **Intercepto**
- **Coefficiente de regresión**

Para su determinación se tomaron en cuenta los resultados de los análisis anteriores en donde se observaron las respuestas en el sistema de detección, en estas se determinaba si a niveles de baja concentración aún se detecta el compuesto y si a niveles de alta concentración se conserva la simetría del pico cromatográfico correspondiente al clorpirifos. Así se fijaron como soluciones de trabajo para la curva de calibración concentraciones de plaguicida de 500, 250, 200, 125 y 75 mg/L. Estas fueron preparadas



también a partir de la disolución de un estándar de referencia de clorpirifos de 1000 mg/L y calculando los volúmenes de solución estándar y de solvente necesarios para la preparación de las soluciones de trabajo a partir de la ecuación:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

V1= volumen inicial, C1 = concentración inicial, V2*= volumen final y C2 = concentración final.

Las soluciones de trabajo se inyectaron 8 veces bajo las condiciones cromatográficas en las que se obtuvo un menor tiempo de análisis de retención del plaguicida

2.2.1. Posteriormente, con ayuda del programa Xcalibur el cual es un software de soporte para manejo del equipo de cromatografía y plataforma para la adquisición, análisis y manejo de datos, se realizó el proceso de integración del área bajo el pico cromatográfico para cada cromatograma obtenido en los análisis realizados a cada concentración de trabajo.

Con los datos colectados se determino sobre los puntos individuales sin promediar por el método de los mínimos cuadrados la ecuación de trabajo para la curva de calibración **Y = a X + b**:

$$a = ((\sum X_i Y_i) - ((\sum X_i \sum Y_i) / n)) / (\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n))$$

$$b = \sum Y_i - b \sum X_i / n$$

Siendo a y b los estimadores de la pendiente y la ordenada al origen respectivamente, n el número de mediciones, Xi la concentración e Yi el valor medido (en unidades de área) en el ensayo i correspondiente. Para evaluar el ajuste al modelo lineal propuesto se determino el coeficiente de regresión lineal:

$$r = ((\sum X_i Y_i) - ((\sum X_i \sum Y_i) / n)) / ((\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n) (\sum Y_i^2 - ((\sum Y_i)^2 / n))^{1/2}$$



Se realizó una prueba estadística (test de student), en el cual se calculo el valor de t_r con $n - 2$ grados de libertad (n = numero de mediciones) y se compara con el valor t tabulado para el nivel de confianza requerido. En este caso en la hipótesis nula se estableció una no correlación entre X y Y a un nivel de confianza establecido y la hipótesis alterna estableció la correlación entre los valores de X y Y a este mismo nivel de confianza. Si el valor obtenido para t_r es mayor que el t_{tabla} se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna siendo la correlación lineal positiva.

$$t_r = |r| (n - 2)^{1/2} / (1 - r^2)^{1/2}$$

Los límites de confianza para el estimador de la pendiente (a) y el intercepto se calcularon en función de su varianza como:

$$\text{Limite de confianza de } a: LCa = a \pm t S_a$$

$$S_a = ((S^2_{xy} / (\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n)))^{1/2}$$

$$S^2_{xy} = ((\sum Y_i^2) - (b \sum Y_i) - (a \sum X_i Y_i)) / (n-2)$$

$$\text{Limite de confianza de } b: LCb = b \pm t S_b$$

$$S_b = ((S_a^2) (\sum X_i^2 / n))^{1/2}$$

En donde; S_a = Varianza de la pendiente, S_b = varianza del intercepto, t = valor de t_{tablas} con $n-2$ grados de libertad.

2.2.3. Precisión: la determinación de este parámetro se realizó sobre el sistema evaluando la dispersión de los resultados en unidades de área de ocho inyecciones para cada uno de los niveles de concentración de la curva de calibración. De esta manera se calculo el estimador de la desviación estándar (σ) y la desviación estándar relativa (**RDS**):

$$\sigma = ((\sum X_i - X_{\text{prom}}) / (n - 1))^{1/2}$$

$$X_{\text{prom.}} = \sum X_i / n$$



$$RDS = \sigma \cdot 100 / X_{\text{prom}}$$

2.2.4. Sensibilidad: en este caso se realizaron 10 inyecciones de muestra blanco (diclorometano), se midió la señal del fondo (relación señal ruido) mediante la integración de la respuesta producida en el tiempo de elución del pico cromatográfico determinado en un ensayo anterior para el nivel de mayor concentración de clorpirifos 2.1. Posteriormente se determinó el límite de detección y el límite de cuantificación del método de análisis instrumental mediante las ecuaciones:

$$\text{Limite de detección} = (Y_{\text{blanco}} + 3 \sigma_{\text{blanco}}) / a$$

$$\text{Limite de cuantificación} = (Y_{\text{blanco}} + 10 \sigma_{\text{blanco}}) / a$$

1. RESULTADOS

3.1. DESARROLLO DE UN MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINACIÓN DE CLORPÍRIFOS.

Las condiciones cromatográficas para determinación de clorpirifos mediante GC-FID, se seleccionaron con base en las recomendaciones dadas por el productor y distribuidor de plaguicidas como estándares de referencia. Las siguientes fueron las condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis:

Volumen de inyección: 1.0 µL (modo splitless)

Temperatura del inyector: 250 °C

Temperatura del detector: 280 °C

Gas carrier: Nitrógeno a un flujo constante de 0.8 mL / min.

Gas combustible: Aire: 300 mL / min.

Hidrógeno : 30 mL/min

Gas Make up: Argon/metano: 35 mL / min.

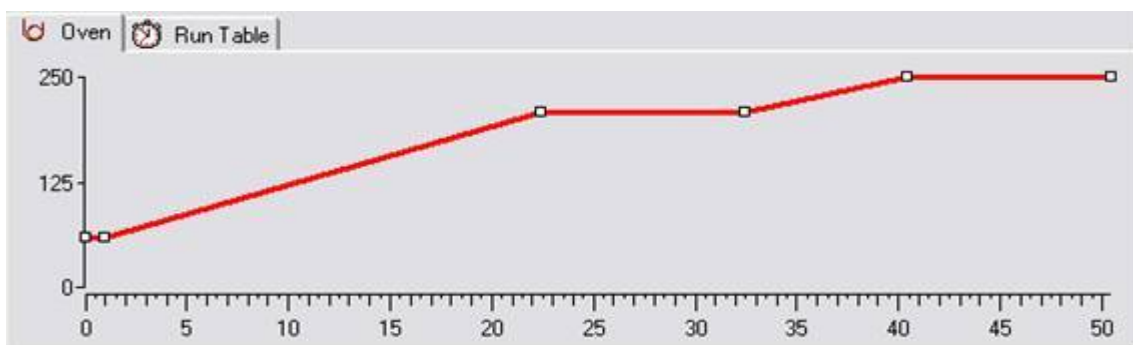


Temperatura del horno: inicio 60 °C durante 5 min. luego un gradiente de 5 °C/min hasta 280 °C y una permanencia a esta temperatura de 6.0 min., para un tiempo total de análisis de 55 min.

Bajo las anteriores condiciones de análisis se obtuvo un pico cromatográfico correspondiente al clorpirifos en un tiempo de 38.95 min. Con el fin de disminuir el tiempo de análisis se realizaron algunas variaciones únicamente a la condiciones cromatográficas establecidas para la temperatura de trabajo del horno:

Temperatura del horno: inicio 60 °C durante 1 min. luego un gradiente de 7 °C/min. hasta 210 °C y una permanencia a esta temperatura de 10 min., se realiza nuevamente un gradiente de temperatura a 5 °C/min hasta 250 °C con una permanencia a esta temperatura de 10 min. para un tiempo total de análisis de 40 min.

Figura N° 1. Programa de temperatura utilizado para la determinación de clorpirifos mediante GC-FID.





Bajo estas condiciones cromatográficas de análisis se obtuvo un pico cromatográfico correspondiente al clorpirifos en un tiempo de retención aproximado de 27.62 min. por lo que se selecciona este como el método para determinación y análisis de clorpirifos ya que con respecto al anterior método se obtiene un menor tiempo de análisis.

Tabla N° 1. Repetibilidad de los tiempos de retención de clorpirifos analizado bajo las mismas condiciones cromatográficas de separación.

Tiempo de retención (min.)	Tiempo de inicio de elución (min.)	Tiempo final de elución del compuesto (min.)
27.63	27.52	27.70
27.61	27.49	27.69
27.62	27.50	27.68
27.62	27.49	27.68
27.62	27.49	27.69
27.61	27.50	27.68
27.61	27.50	27.68
27.61	27.49	27.68

3.2. VALIDACION DEL METODO DE ANALISIS INSTRUMENTAL PARA LA DETERMINACION DE CLORPIRIFOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES Y DETECCION MEDIANTE IONIZACION POR LLAMA.

Bajo las condiciones cromatográficas determinadas en el numeral 3.1. se realizaron los análisis correspondientes para la validación del método.

3.2.1. Selectividad o especificidad

Mediante el análisis cromatográfico de la inyección de 1 µL de las soluciones de trabajo de clorpirifos en diclorometano y su correlación con los resultados con el



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

blanco se confirmo que el plaguicida produce una señal o respuesta a un tiempo aproximado de 27.62 min. Las diferentes repeticiones del análisis del clorpirifos a una misma concentración producen un cromatograma con un pico simétrico y homogéneo, sin problemas de coleo ni hombros. De igual manera se determino que existe una correlación positiva entre la concentración del plaguicida analizado y la respuesta del detector generada por este, además a diferentes concentraciones se confirmo la conservación de la simetría y homogeneidad de la señal generada por el compuesto y la repetibilidad de los tiempos de retención. Así se puede concluir entonces que el método de análisis instrumental creado es selectivo y específico para el clorpirifos.

Tabla N° 2. Repetibilidad del tiempo de retención y respuesta del detector FID a diferentes concentraciones en análisis realizados bajo las mismas condiciones cromatográficas de separación.

Concentración de clorpirifos en diclorometano (mg/L)	Tiempo de retención (min.)	Área
500	27.63	384456
	27.61	388064
	27.62	402667
	27.62	391969
	27.62	431323
	27.61	430959
	27.61	428325
	27.61	420024
200	27.59	151630
	27.59	169809
	27.60	177811
	27.60	173902
	27.58	175552
	27.58	183512
	27.59	186248
	27.59	186233
75	27.59	19126
	27.58	17979
	27.59	16814
	27.59	18281
	27.60	22778
	27.68	18626
	27.58	20851



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

	27.57	18107
--	-------	-------

El análisis de clorpirifos se realizó también bajo condiciones de temperatura del horno descritas en el numeral 3.1. (para un tiempo de análisis de 55 minutos) y al comparar estos resultados con los obtenidos para un blanco (diclorometano) bajo las mismas condiciones cromatográficas se observa que se obtiene solo una señal o pico cromatográfico lo que demuestra que el compuesto no se ha degradado y confirma su pureza.

3.2.2. Linealidad:

Los resultados de los análisis cromatográficos realizados a las soluciones de trabajo para la determinación de la curva de calibración de clorpirifos, en el rango lineal definido entre 75 mg/L hasta 500 mg/L, se observan a continuación y sus gráficos correspondientes en la figura N° 2:

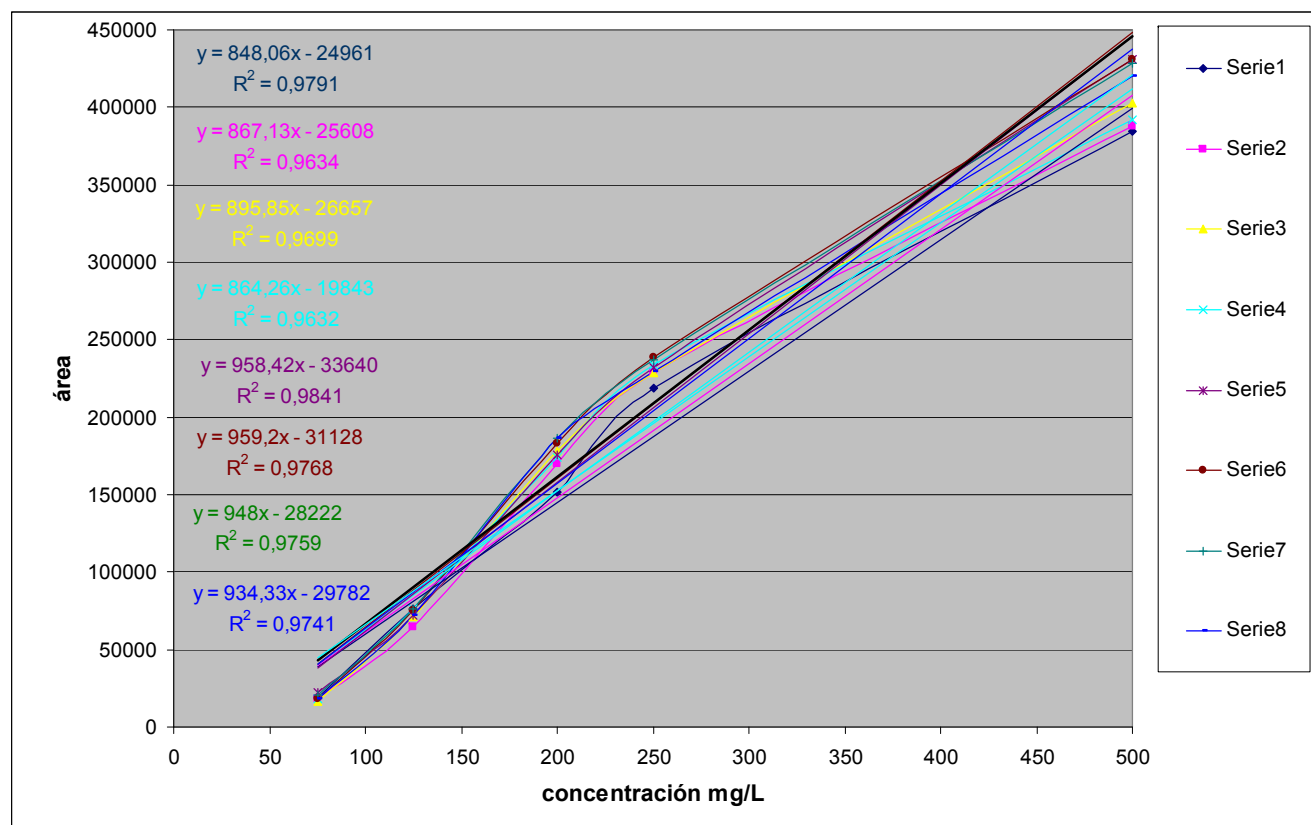
Tabla N° 3. Resultados de la curva de calibración para determinación de clorpirifos.

Concentración mg/L	Area							
500	384456	388064	402667	391969	431323	430959	428325	420024
250	218894	229080	228436	233956	232024	238650	237411	229515
200	151630	169809	177811	173902	175552	183512	186248	186233
125	76354	64228	71211	76573	72312	75689	76259	71691
75	19126	17979	16814	18281	22778	18626	20851	18107



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

Figura N° 2. Curvas de calibración obtenidas mediante CG-FID para determinación de clorpirifos.



Con los datos de las respuestas en unidades de área obtenidos para las diferentes concentraciones de clorpirifos (tabla N° 3) se realizaron los cálculos para la determinación de los parámetros de linealidad



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Tabla Nº 4. Valores obtenidos para determinar los parámetros de linealidad.

Repetición Nº	X	Y	X ²	Y ²	XY
1	500	384456	250000	1,47806E+11	192228000
	250	218894	62500	47914583236	54723500
	200	151630	40000	22991656900	30326000
	125	76354	15625	5829933316	9544250
	75	19126	5625	365803876	1434450
2	500	388064	250000	1,50594E+11	194032000
	250	229080	62500	52477646400	57270000
	200	169809	40000	28835096481	33961800
	125	64228	15625	4125235984	8028500
	75	17979	5625	323244441	1348425
3	500	402667	250000	1,62141E+11	201333500
	250	228436	62500	52183006096	57109000
	200	177811	40000	31616751721	35562200
	125	71211	15625	5071006521	8901375
	75	16814	5625	282710596	1261050
4	500	391969	250000	1,5364E+11	195984500
	250	233956	62500	54735409936	58489000
	200	173902	40000	30241905604	34780400
	125	76573	15625	5863424329	9571625
	75	18281	5625	334194961	1371075
5	500	431323	250000	1,8604E+11	215661500
	250	232024	62500	53835136576	58006000
	200	175552	40000	30818504704	35110400
	125	72312	15625	5229025344	9039000
	75	22778	5625	518837284	1708350
6	500	430959	250000	1,85726E+11	215479500
	250	238650	62500	56953822500	59662500
	200	183512	40000	33676654144	36702400
	125	75689	15625	5728824721	9461125
	75	18626	5625	346927876	1396950
7	500	428325	250000	1,83462E+11	214162500
	250	237411	62500	56363982921	59352750
	200	186248	40000	34688317504	37249600
	125	76259	15625	5815435081	9532375
	75	20851	5625	434764201	1563825
8	500	420024	250000	1,7642E+11	210012000
	250	229515	62500	52677135225	57378750
	200	186233	40000	34682730289	37246600
	125	71691	15625	5139599481	8961375
	75	18107	5625	327863449	1358025
Sumatoria	9200	7267329	2990000	2,06626E+12	2466306175

X: Concentración (mg/L), Y: Respuesta del detector (área).



CALCULO DE LA PENDIENTE ($Y = a X + b$)

$$a = ((\sum X_i Y_i) - ((\sum X_i \sum Y_i) / n)) / (\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n))$$

$$a = (2466306175) - ((9200 \times 7267329) / 40) / ((2990000 - (84640000 / 40))$$

$$a = 794820505 / 874000 = 909.40$$

CALCULO DEL INTERCEPTO

$$b = (\sum Y_i - b \sum X_i) / n$$

$$b = ((7267329 - (909.40 \times 9200)) / 40$$

$$b = -27478.8$$



Ecuación de la recta: $Y = a X + b$

$$Y = 909.4 X + (-27478.8)$$

CALCULO DEL COEFICIENTE DE DE REGRESIÓN

$$r = ((\sum X_i Y_i) - ((\sum X_i \sum Y_i) / n)) / ((\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n) (\sum Y_i^2 - ((\sum Y_i)^2 / n))^{1/2}$$

$$r = ((2466306175 - (9200 \times 7267329) / 40)) / ((2990000 - ((84640000 / 40)) (2,06626E+12 - ((5,2814E+13 / 40)))^{1/2}$$

$$r = 794820505 / ((874000) (745910000000000))^{1/2} = 0.9844$$

Dado que el valor de r no es el mejor indicador del modelo lineal se realiza una prueba estadística (test de student), en la cual se calcula el valor de t_r con $n - 2$ grados de libertad (n = numero de mediciones) y se compara con el valor t tabulado para el nivel de confianza requerido.



Hipótesis nula: no existe correlación entre X y Y

Hipótesis alterna: existe correlación entre los valores de X y Y.

Test de student para r

Hipótesis nula: H_0 : No hay correlación lineal entre los datos de X y Y.

Hipótesis alterna: H_1 : Existe correlación lineal entre los datos de X y Y.

$$t_r \text{ calculado} = |r| (n - 2)^{1/2} / (1 - r^2)^{1/2}$$

$$t_r \text{ calculado} = 10.98441 (40 - 2)^{1/2} / ((1 - 0.9844^2))^{1/2}$$

$$t_r \text{ calculado} = 6.068 / 0.1760 = 34.48$$

En una tabla de valores de test de student se encuentran los siguientes valores para los niveles de confianza en paréntesis:

$$t \text{ tabla: } 2.712 (95 \%) \text{ y } 3.133 (99 \%)$$

De esta manera como $t_r \text{ calculado} > t_r \text{ tabla}$ se rechaza H_0 y se acepta H_1 ; existe correlación lineal entre los datos de X y Y.

Limites de confianza para la pendiente.

El límite de confianza para el estimador de la pendiente (a) se calcula en función de su varianza S_a :

$$S_a = (S^2_{xy} / (\sum X_i^2 - ((\sum X_i)^2 / n)))^{1/2}$$

$$S^2_{xy} = ((\sum Y_i^2) - (b \sum Y_i) - (a \sum X_i Y_i)) / (n - 2)$$

Por lo tanto:

$$S^2_{x,y} = (2,06626E+12 - (27478.12 \times 7267329) - (909.40 \times 2466306175)) / 38$$

$$S^2_{x,y} = -9902404575 \text{ (valor absoluto)}$$

$$S_a = (9902404575 / (2990000 - (84640000 / 40)))^{1/2}$$

$$S_a = (9902404575 / (874000))^{1/2} = (11329)^{1/2} = 106.43$$

Por lo que los limites de confianza del estimador de la pendiente son:



DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP

Intervalo de confianza de a = $LCa = a \pm t S_a$

$$LCa = 909.4 \pm 3.133 (106.43)$$

$$LCa = 909.4 \pm 333.44$$

Limites de confianza para el intercepto

El límite de confianza para el estimador de la ordenada al origen (b) se calcula en función de su varianza S_b :

$$S_b = ((S_a^2) (\sum Xi)^2 / n))^{1/2}$$

$$S_b = ((106.43)^2 (2990000 / 40))^{1/2}$$

$$S_b = (11327.34 \times 74750)^{1/2} = 29098$$

Intervalo de confianza de b: $LCb = b \pm t S_b$

$$LCb = 27478.12 \pm 3.133 \times 29098$$

$$LCb = 27478.12 \pm 91165$$

3.2.3. PRECISIÓN INSTRUMENTAL DEL MÉTODO

Los resultados de la determinación de este parámetro se realizaron sobre el sistema evaluando la dispersión de los valores de área obtenidos para ocho inyecciones en cada uno de los niveles de concentración de la curva de calibración.

Tabla N° 5. Calculo de la desviación estándar como factor de evaluación de la precisión del método CG-FID para determinación de clorpirifos.

Concentración mg/L	Area								Area promedio	Desviación estándar	DER
500	384456	388064	402667	391969	431323	430959	428325	420024	364254	20150	5,53
250	218894	229080	228436	233956	232024	238650	237411	229515	205357	6193	3,02
200	151630	169809	177811	173902	175552	183512	186248	186233	156100	11370	7,28
125	76354	64228	71211	76573	72312	75689	76259	71691	64938	4212	6,49
75	19126	17979	16814	18281	22778	18626	20851	18107	16960	1888	11,13

3.2.4. SENSIBILIDAD DEL MÉTODO

Para la determinación de los parámetros de sensibilidad del método se inyectó en el sistema cromatográfico muestra blanco (diclorometano) y se realizó el análisis bajo las condiciones cromatográficas seleccionadas. El análisis se realizo de esta manera para 10



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

repeticiones de muestra blanco y en cada una se midió la señal del fondo (relación señal ruido) en el rango de tiempo de elución del pico que va desde 27.59 min. hasta 27.720 min., Tabla N° 6.

Tabla N° 6. Valores de área obtenidos para la inyección de muestras de blanco de análisis para determinación de clorpirifos mediante GC-FID

Blanco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Promedio	σ
Área	4209	3062	5446	4009	6436	4857	5297	4783	4537	4326	4696.1	914.4

σ : Desviación estándar.

Calculo del límite de detección del método instrumental de análisis

La ecuación para el cálculo del límite de detección para la determinación de clorpirifos mediante CG-FID es:

$$LD = (Y_{\text{blanco}} + 3 \sigma_{\text{blanco}}) / a$$

Sin embargo como se obtuvo un valor del intercepto de (-27478.8) la ecuación de trabajo para esta determinación será:

$$LD = ((Y_{\text{blanco}} + 3 \sigma_{\text{blanco}}) + 27478.8) / a$$

$$LD = 4696.1 + 3 (914.4) = 7439.2 \text{ en unidades de área}$$

$$LD = (7439.2 + 27478.8) / 909.4 = 38.4 \text{ mg/L}$$

Calculo del límite de cuantificación del método instrumental de análisis

La ecuación para el cálculo del límite de cuantificación para la determinación de clorpirifos mediante CG-FID es:

$$LD = (Y_{\text{blanco}} + 10 \sigma_{\text{blanco}}) / a$$

Sin embargo como se obtuvo un valor del intercepto de (-27478.8) la ecuación de trabajo para esta determinación será:

$$LD = ((Y_{\text{blanco}} + 10 \sigma_{\text{blanco}}) + 27478.8) / a$$

$$LD = 4696.1 + 10 (914.4) = 13839.8 \text{ en unidades de área}$$

$$LD = (13839.8 + 27478.8) / 909.4 = 45.4 \text{ mg/L}$$



REFERENCIAS

- **GARAVITO, J. "Determinación de la concentración de hidrocarburos Aromáticos policíclicos presentes en el material Particulado emitido por fuentes móviles en la localidad de Puente Aranda de la ciudad de Bogota". Tesis. Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad de la Salle. 2006.**
- **Manual de Instrucciones CHROM-CARD S/W para el TRACE™ Versión 2.00 Edición (versión en ingles) Abril 2001.**
- **INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Como implementar un sistema de gestión práctico y eficaz en laboratorios de ensayo y calibración. Bogotá: ICONTEC 2004.**
- **Miller, J.N., Miller, J.C. Estadística para química analítica. E.U., 1993, Addison – Wesley iberoamerican S.A. segunda edición. pp 87 - 119**
- **Swartz, M.E.; Krull, I.S. Analytical method development and validation. Waters. New York, 1997, Marcel Dekker, INC. pp 25-65.**
- **Quatrocchi, O.A.; Abelaira, S.I.; Lara, R.F. Introducción a la HPLC. Aplicación y práctica. Argentina, 1992, Artes graficas Farro. pp 267 – 328.**



ANEXO 9. Fichas de seguridad para reactivos. (Medio magnético Anexo 1.)

Las cuales se encuentran en el siguiente orden:




Clorpirifos.
Diclorometano.
Acido clorhídrico.
Dicromato de Potasio.
Acido acético glacial.
Acido sulfúrico.
Hidróxido sodio.
Extran




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

CLORPIRIFOS

ICSC: 0851






CLORPIRIFOS

Tiofosfato de o,o-dietilo y de o-3,5,6-tricloro-2-piridilo

C₉H₁₁Cl₃NO₃PS

Masa molecular: 350.6



Nº

CAS

2921-88-2

Nº

RTECS

TF6300000

Nº

ICSC

0851

Nº

NU

2783


Nº CE 015-084-00-4

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes. Los preparados líquidos que contengan disolventes orgánicos pueden ser inflamables.	Evitar las llamas.	Polvo, agua pulverizada, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION	El riesgo de explosión depende del disolvente utilizado en la formulación.		
EXPOSICION		¡HIGIENE ESTRICTA! ¡EVITAR LA EXPOSICION DE ADOLESCENTES Y NIÑOS!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• INHALACION	Náuseas, vértigo, vómitos, dificultad respiratoria, convulsiones, contracción de las pupilas, calambres	Ventilación (no si es polvo), extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

	musculares, salivación excesiva, pérdida del conocimiento.		
• PIEL	-PUEDA ABSORBERSE! (Para mayor información, véase Inhalación).	Guantes protectores, traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Visión borrosa, contracción de las pupilas.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria si se trata de polvo.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Náuseas, vómitos, calambres abdominales, diarrea, visión borrosa, calambres abdominales, dificultad respiratoria, pérdida del conocimiento.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Provocar el vómito (¡ÚNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!), reposo y proporcionar asistencia médica.

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
NO verterlo al alcantarillado. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro. (Protección personal adicional: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de bases fuertes y alimentos y piensos. Mantener en lugar seco y bien ventilado.	No transportar con alimentos y piensos. símbolo T símbolo N R: 24/25-50/53 S: (1/2-)38-36/37-45-60-61 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III CE: 
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE		
ICSC: 0851	Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	

D	ESTADO FISICO; ASPECTO Cristales incoloros.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por
----------	---	---



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

A T O S I M P O R T A N T E S	PELIGROS FISICOS	inhalación del aerosol, a través de la piel y por ingestión.
	PELIGROS QUIMICOS La sustancia se descompone al calentarla intensamente a aproximadamente 160°C y al arder, produciendo humos tóxicos y corrosivos, incluyendo cloruro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, óxidos de fósforo, óxidos de azufre. Reacciona con bases fuertes. Ataca al cobre y al latón.	RIESGO DE INHALACION La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire por pulverización o cuando se dispersa, especialmente si está en forma de polvo.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 0.2 mg/m ³ A4 (piel) (ACGIH 1997-1998).	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso, dando lugar a convulsiones, fallo respiratorio. Inhibidor de la colinesterasa. La exposición a altas concentraciones puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.
		EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA Inhibidor de la colinesterasa; efectos acumulativos son posibles: véase riesgos/síntomas agudos.
PROPIEDADES FISICAS	Punto de fusión: 41-43.5°C Densidad relativa (agua = 1): 1.398 a 43.5°C Solubilidad en agua: Ninguna	Presión de vapor, Pa a 25°C: 0.0025 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 4.96
DATOS AMBIENTALES	Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a crustáceos y peces.	
NOTAS		
Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. En caso de envenenamiento con esta sustancia es necesario realizar un tratamiento específico; así como disponer de los medios adecuados junto las instrucciones respectivas. Los disolventes usados en formulaciones comerciales pueden modificar las propiedades físicas y toxicológicas. NO llevar a casa la ropa de trabajo. Nombres comerciales: Dursban, Lorsban.		

NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité
-------------------------------	--



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

	Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).
--	---

Nombre común	Clorpirifos, Chlorpyrifos
---------------------	---------------------------



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Sinónimos/nombres comerciales	Chlorpyrifos-ethyl; O,O-Diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate; 2-pyridinol, 3,5,6-trichloro-, o-ester with o,o-diethyl phosphorothioate; Agromil, Attamix, Clorpirifos, Dursban, Kaysban, Lorcoop, Lorsban, Pirinex, Pest band, Soluthion
Grupo químico	Organofosforado.
Acción biocida	Insecticida
Usos	Control de insectos en el suelo y algunos foliares en algodón, arroz, banano, cítricos, forestales, maíz, nueces, legumbres, ornamentales, papa, sorgo, tomate, trigo.
Exposición y vías de absorción	Se absorbe bien por vías respiratoria y digestiva, mientras que por la piel intacta es limitada
Toxicidad aguda	DL50 (oral) ratas: 135 mg/kg (OMS). DL50 (oral) ratas: 82 a 270 mg/kg. DL50 (oral) ratones: 60 mg/kg. DL50 (oral) conejos: 1000 mg/kg DL50 (oral) pollos: 32 mg/kg. DL50 (oral) conejillos de indias: 500 a 504 mg/kg. DL50 (oral) ovejas: 800 mg/kg. DL50 (piel) ratas: mayor de 2000 mg/kg DL50 (piel) conejos: de 1000 a 2000 mg/kg. CL50 (inhalación) ratas: mayor de 200 mg/m3
Clasificación toxicidad aguda OMS	Clase II, moderadamente peligroso
Período de carencia	De 7 a 90 días, dependiendo del cultivo. En Brasil, se recomienda para los organofosforados En general: entre 4 y 30 días en agricultura; entre 7 y 10 horas en pecuaria (consumo de leche) y entre 7 y 10 días (consumo de carne).
Período mínimo de reingreso a áreas tratadas	Hasta que la aspersión esté completamente seca. Personas no protegidas deben mantenerse fuera de las áreas tratadas
Sinergismo con otras sustancias	El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. Compuestos orgánicos de mercurio, disulfuro de carbono, sales de benzalconio deprimen la actividad de la pseudocolinesterasa. Los isocianatos inhiben la acetilcolinesterasa eritorcitaria. La exposición combinada de organofosforados y organoclorados potencia los efectos sobre el sistema nervioso y la mortalidad. Algunas fenotiazinas y tioxantenos pueden potencializar los efectos anticolinesterásicos tóxicos de los organofosforados. Los organofosforados potencian los efectos de los barbitúricos.
Efectos adversos Agudos en el ambiente	Bioacumulación: alta. Moderada a altamente tóxico para las aves. Extremadamente tóxico para peces de agua dulce, invertebrados y organismos marinos y de estuarios. Extremadamente tóxico para la vida silvestre y las abejas.
Persistencia en el suelo	De alta a extrema. La vida media en suelos usualmente está entre 60 y 120 días, pero puede variar desde dos semanas a un año, según el tipo de suelo, el clima y otras condiciones
Países que han restringido la sustancia y razón de la restricción	• Belice (1990): Razón de la restricción no disponible. • Unión Europea (1995): alta toxicidad. • Rusia (1984): altamente tóxico, persistente en el ambiente y resistente al calor.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

DICLOROMETANO

ICSC: 0058



DICLOROMETANO
Cloruro de metilo
Dicloruro de metilo

DCM
 CH_2Cl_2
Masa molecular: 84.9



Nº	CAS	75-09-2
Nº	RTECS	PA8050000
Nº	ICSC	0058
Nº	NU	1593
Nº CE 602-004-00-3		



TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	• PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	<ul style="list-style-type: none"> Combustible en condiciones específicas. Desprende humos (o gases) tóxicos e irritantes en caso de incendio. 		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSION	<ul style="list-style-type: none"> Riesgo de incendio y explosión (véanse Peligros Químicos). 		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
•			
EXPOSICION	•	¡EVITAR TODO CONTACTO!	
• INHALACION	<ul style="list-style-type: none"> Vértigo, somnolencia, 	Ventilación, extracción localizada o protección	Aire limpio, reposo, respiración artificial si



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

	dolor de cabeza, náuseas, pérdida del conocimiento, debilidad, muerte.	respiratoria.	estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	• Piel seca, enrojecimiento, sensación de quemazón.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
• OJOS	• Enrojecimiento, dolor, quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad, pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	• Dolor abdominal, (para mayor información véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante, reposo.

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Ventilar. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. (Protección personal adicional: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de metales, (véanse Peligros Químicos), alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo.	Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible, cerrado. No transportar con alimentos y piensos. símbolo Xn R: 40 S: (2-)23-24/25-36/37 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III CE:
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE		
<div> <div>ICSC: 0058</div> <div>Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994</div> </div>		






**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor característico.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.
	PELIGROS FISICOS El vapor es más denso que el aire. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.	RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.
	PELIGROS QUIMICOS En contacto con superficies calientes o con llamas esta sustancia se descompone formando humos tóxicos y corrosivos. Reacciona violentamente con metales tales como aluminio, magnesio, sodio, potasio y litio, bases y oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Ataca a algunas formas de plástico, caucho y recubrimientos.	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La ingestión del líquido puede originar aspiración dentro de los pulmones con riesgo de neumonitis química. La exposición podría causar disminución de la consciencia. La exposición podría causar la formación de carboxihemoglobina.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 50 ppm; 174 mg/m ³ A2 (ACGIH 1993-1994).	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central y al hígado, dando lugar a una enfermedad degenerativa del cerebro y a un aumento del tamaño del hígado. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.

PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 40°C Punto de fusión: -95.1°C Densidad relativa (agua = 1): 1.3 Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 1.3 Presión de vapor, kPa a 20°C: 47.4	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.9 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.9 Temperatura de autoignición: 640°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 14-25% Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.25
----------------------------	---	--

DATOS AMBIENTALES	Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.	
--------------------------	--	---

NOTAS

El fumar tiene un efecto aditivo en la formación de monóxido de carbono en la sangre. Bajo ciertas condiciones pueden desarrollarse mezclas combustibles vapor/aire difíciles de inflamar. La adición de pequeñas cantidades de una sustancia inflamable o el aumento del contenido de oxígeno en el aire mejora notablemente la combustibilidad. El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. La alerta por el olor es inusualmente fuerte. Evitar cerca de un fuego, una superficie caliente o mientras se trabaja en soldadura.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-720
Código NFPA: H 2; F 1; R 0;

Stephanie Meneses
Stephanie González



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

INFORMACION ADICIONAL	
FISQ: 3-092 DICLOROMETANO	
ICSC: 0058	DICLOROMETANO
© CCE, IPCS, 1994	
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).



CLORURO DE HIDROGENO


ICSC: 0163

			
<p>CLORURO DE HIDROGENO Acido clorhídrico, anhidro Cloruro de hidrógeno, anhidro HCl Masa molecular: 36.5</p>			
Nº	CAS	7647-01-0	
Nº	RTECS	MW4025000	
Nº	ICSC	0163	
Nº	NU	1050	
Nº CE 017-002-00-2			

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSION			En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua pero NO en contacto directo con agua.
EXPOSICION		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• INHALACION	Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, jadeo, dolor de garganta. (Síntomas no inmediatos: véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Corrosivo. Quemaduras cutáneas graves, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

			o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Corrosivo. Dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad, pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION			
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar gas con agua pulverizada. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes, bases fuertes, metales. Mantener en lugar bien ventilado.	 <p>CE: símbolo C símbolo T R: 23-35 S: (1/2)-9-26-36/37/39-45 Clasificación de Peligros NU: 2.3 Riesgos Subsidiarios NU: 8</p>	
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 0163		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	

D A T O S I M P O R	ESTADO FISICO; ASPECTO Gas licuado comprimido incoloro, de olor acre.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación.
	PELIGROS FISICOS El gas es más denso que el aire.	RIESGO DE INHALACION Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.
	PELIGROS QUIMICOS La disolución en agua es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva. Reacciona violentamente con oxidantes formando gas tóxico de cloro. En contacto con el aire desprende humos corrosivos de cloruro de hidrógeno. Ataca a muchos metales formando hidrógeno.	EFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION Corrosivo. La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de altas concentraciones del gas puede originar edema pulmonar (véanse Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.
	LIMITES DE EXPOSICION	



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

T A N T E S	TLV: 5 ppm; 7.5 mg/m ³ (valor techo) (ACGIH 1993-1994).	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede afectar el pulmón, dando lugar a bronquitis crónica. La sustancia puede causar erosiones dentales.
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición a 101.3 kPa: -85°C Punto de fusión: -114°C Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 72	Solubilidad en agua: Elevada Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.3 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.25
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>El valor límite de exposición laboral aplicable no debe superarse en ningún momento de la exposición en el trabajo. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. NO pulverizar con agua sobre la botella que tenga un escape (para evitar la corrosión de la misma). Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape.</p> <p>Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-135 Código NFPA: H 3; F 0; R 0;</p>		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 3-072 CLORURO DE HIDROGENO		
ICSC: 0163		CLORURO DE HIDROGENO
© CCE, IPCS, 1994		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).	



DICROMATO DE POTASIO

ICSC: 1371



Dicromato (VI) de dipotasio
Sal de dipotasio del ácido dicrómico
Bicromato potásico
 $K_2Cr_2O_7$
Masa molecular: 294.2


Nº	CAS	7778-50-9
Nº	RTECS	HX7680000
Nº	ICSC	1371
Nº	NU	3288
Nº	CE	024-002-00-6

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias.	NO poner en contacto con sustancias inflamables.	En caso de incendio en el entorno: agua en grandes cantidades.
EXPLOSION	Riesgo de incendio y explosión en contacto con sustancias combustibles.		
EXPOSICION		¡EVITAR LA DISPERSION DEL	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

		POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	LOS CASOS!
• INHALACION	Sensación de quemazón. Tos. Dolor de garganta. Sibilancias.	Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Enrojecimiento. Sensación de quemazón.	Guantes protectores. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón. Proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa. Quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Dolor abdominal. Sensación de quemazón. Diarrea. Náuseas. Shock o colapso. Vómitos.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca. Provocar el vómito (¡UNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Dar a beber agua abundante. Proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente no combustible; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de sustancias combustibles y reductoras, alimentos y piensos.	 <p>No transportar con alimentos y piensos.</p> <p>NU (transporte): ver pictogramas en cabecera. Clasificación de Peligros NU: 6.1 CE: símbolo T+ símbolo N R: 49-46-21-25-26-37/38-41-43-50/53 S: 53-45-60-61 Nota: E, 3</p>
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE		
ICSC: 1371	Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2003	



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Cristales de naranja a rojos.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol, a través de la piel y por ingestión.
	PELIGROS QUIMICOS La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona con materiales combustibles y reductores. La disolución en agua es un ácido débil. Reacciona violentamente con hidrazina o hidroxilamina originando peligro de incendio y explosión.	RIESGO DE INHALACION La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire al dispersar.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como compuestos solubles Cr(VI)): 0.05 mg/m³ (como TWA); A1 BEI (ACGIH 2003). MAK (como compuestos solubles de Cr(VI)): Sh (sensibilización cutánea); Cancerígeno: categoría 2 (DFG 2003)	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia irrita la piel y el tracto respiratorio, es corrosiva para los ojos. La sustancia puede causar efectos en riñón e hígado, dando lugar a alteraciones funcionales.
		EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. La exposición a inhalación prolongada o repetida puede originar asma. La sustancia puede afectar al tracto respiratorio y a los riñones, dando lugar a perforación en el tabique nasal y alteraciones renales. Esta sustancia es carcinógena para los seres humanos.
	PROPIEDADES FISICAS	Se descompone por debajo del punto de ebullición a 500°C Punto de fusión: 398°C
DATOS AMBIENTALES	La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos. La sustancia puede causar efectos prolongados en el medio acuático.	
NOTAS		
Los síntomas de asma no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Ninguna persona que haya mostrado síntomas de asma debe entrar nunca en contacto con esta sustancia. NO llevar a casa la ropa de trabajo. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio).		
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-61G64c		
INFORMACION ADICIONAL		
Los valores LEP pueden consultarse en línea		Última revisión IPCS: 2001



en la siguiente dirección:

<http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm>

Traducción al español y actualización de
valores límite y etiquetado: 2003

ICSC: 1371

DICROMATO DE POTASIO

© CE, IPCS, 2003

Ficha de Datos de Seguridad

Según Directiva 2001/58/CE

211008 Acido Acético glacial QP

1. Identificación de la sustancia/preparado y de la sociedad o empresa

1.1 Identificación de la sustancia o del preparado

Denominación:

Acido Acético glacial

1.2 Uso de la sustancia o preparado:

Para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

1.3 Identificación de la sociedad o empresa:

PANREAC QUIMICA, S.A. E 08110 Montcada i Reixac
(Barcelona) España Tel.:(+34) 935 642 408

Urgencias:

Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE)

Tel.:(+34) 935 642 408

2.

2. Composición/Información de los componentes

Denominación: Acido Acético glacial

Fórmula: CH₃COOH M.=60,05 CAS [64-19-7]

Número CE (EINECS): 200-580-7

Número de índice CE: 607-002-00-6

3.

3. Identificación de los peligros



Inflamable. Provoca quemaduras graves.

4.

4. Primeros auxilios

4.1 Indicaciones generales:

En caso de pérdida del conocimiento nunca dar a beber ni provocar el vómito.

4.2 Inhalación:

Trasladar a la persona al aire libre. En caso de que persista el malestar, pedir atención médica.

4.3 Contacto con la piel:

Lavar abundantemente con agua. Quitarse las ropas contaminadas.

4.4 Ojos:

Lavar con agua abundante (mínimo durante 15 minutos), manteniendo los párpados abiertos. Pedir inmediatamente atención médica.

4.5 Ingestión:

Beber agua abundante. Evitar el vómito (existe riesgo de perforación). Pedir inmediatamente atención médica. No neutralizar.

5.

5. Medidas de lucha contra incendio

5.1 Medios de extinción adecuados:

Agua. Dióxido de carbono (CO₂). Espuma. Polvo seco.

5.2 Medios de extinción que NO deben utilizarse:

5.3 Riesgos especiales:

Combustible. Mantener alejado de fuentes de ignición. Los vapores son más pesados que el aire, por lo que pueden desplazarse a nivel del suelo. Puede formar mezclas explosivas con aire. En caso de incendio pueden formarse vapores de ácido acético.

5.4 Equipos de protección:



6.
6. Medidas a tomar en caso de vertido accidental 6.1 Precauciones individuales: No inhalar los vapores. 6.2 Precauciones para la protección del medio ambiente: Prevenir la contaminación del suelo, aguas y desagües. 6.3 Métodos de recogida/limpieza: Recoger con materiales absorbentes (Absorbente General Panreac, Kieselguhr, etc.) o en su defecto arena o tierra secas y depositar en contenedores para residuos para su posterior eliminación de acuerdo con las normativas vigentes. Limpiar los restos con agua abundante. Neutralizar con sodio hidróxido diluido.
7.
7. Manipulación y almacenamiento 7.1 Manipulación: Sin indicaciones particulares. 7.2 Almacenamiento: Recipientes bien cerrados. En local bien ventilado. Alejado de fuentes de ignición y calor. Temperatura ambiente.
8.
8. Controles de exposición/protección personal 8.1 Medidas técnicas de protección: ----- 8.2 Control límite de exposición: VLA-ED: 10 ppm ó 25 mg/m ³ VLA-EC: 15 ppm ó 37 mg/m ³ 8.3 Protección respiratoria: En caso de formarse vapores/aerosoles, usar equipo respiratorio adecuado. Filtro B. Filtro P. 8.4 Protección de las manos:



Usar guantes apropiados (neopreno, nitrilo).	
8.5	Protección de los ojos: Usar gafas apropiadas.
8.6	Medidas de higiene particulares: Quitarse las ropas contaminadas. Usar ropa de trabajo adecuada. Lavarse manos y cara antes de las pausas y al finalizar el trabajo.
8.7	Controles de la exposición del medio ambiente: Cumplir con la legislación local vigente sobre protección del medio ambiente. El proveedor de los medios de protección debe especificar el tipo de protección que debe usarse para la manipulación del producto, indicando el tipo de material y, cuando proceda, el tiempo de penetración de dicho material, en relación con la cantidad y la duración de la exposición.
9. Propiedades físicas y químicas	
Aspecto: Líquido transparente e incoloro. Olor: Picante pH ~2,5(10g/l) Punto de ebullición :118°C Punto de fusión : 17°C Punto de inflamación : 40°C Temperatura de auto ignición : 485°C Límites de explosión (inferior/superior): 4 / 17 vol.% Presión de vapor: 15,4 mbar(20°C) Densidad (20/4): 1,05 Solubilidad: Miscible con agua	
10. Estabilidad y reactividad	
10.1	Condiciones que deben evitarse: Temperaturas elevadas.
10.2	Materias que deben evitarse: Anhídridos./ Agua. Aldehídos. Alcoholes. Halogenuros de halógeno. Agentes oxidantes (entre otros, ácido perclórico, percloratos, halogenados, CrO ₃ , halogenóxidos, ácido nítrico,



	<p>óxidos de nitrógeno, óxidos no metálicos, ácido cromosulfúrico). Metales. Hidróxidos alcalinos. Halogenuros no metálicos. Etanolamina.</p> <p>10.3 Productos de descomposición peligrosos: En caso de incendio, vapores de ácido acético.</p> <p>10.4 Información complementaria: -----</p>
11. Información toxicológica	<p>11.1 Toxicidad aguda: DL₅₀ oral rata: 3310 mg/kg DL₅₀ dermal conejo: 1060 mg/kg</p> <p>11.2 Efectos peligrosos para la salud: Por inhalación de vapores: Irritaciones en vías respiratorias. Sustancia muy corrosiva. Puede provocar bronconeumonía, edemas en el tracto respiratorio. En contacto con la piel: quemaduras. Por contacto ocular: quemaduras, trastornos de visión, ceguera (lesión irreversible del nervio óptico). Quemaduras en mucosas. Por ingestión: Quemaduras en esófago y estómago. Espasmos, vómitos, dificultades respiratorias. Riesgo de perforación intestinal y de esófago. Riesgo de aspiración al vomitar. No se descarta: shock, paro cardiovascular, acidosis, problemas renales.</p>
12. Información Ecológica	<p>12.1 Movilidad : Reparto: log P(oct)= -0,31</p> <p>12.2 Ecotoxicidad : 12.2.1 - Test EC₅₀ (mg/l) : Peces (Leuciscus Idus) = 410 mg/l ; Clasificación : Altamente tóxico. Peces (L. Macrochirus) = 75 mg/l ; Clasificación : Extremadamente tóxico. Crustáceos (Daphnia Magna) = 47 mg/l ; Clasificación : Extremadamente tóxico. Bacterias (Photobacterium phosphoreum) = 11 mg/l ; Clasificación : Extremadamente tóxico. 12.2.2 - Medio receptor : Riesgo para el medio acuático = Alto Riesgo para el medio terrestre = Medio</p>



12.2.3 - Observaciones :

Altamente tóxico en medios acuáticos. Afecta a peces, microcrustáceos y bacterias por desviación del pH. Ecotoxicidad aguda en función de la concentración del vertido.

12.3 Degradabilidad :

12.3.1 - Test :DBO 5= 0,88 g/g

12.3.2 - Clasificación sobre degradación biótica :

DBO₅/DQO Biodegradabilidad = -----

12.3.3 - Degradación abiótica según pH : -----

12.3.4 - Observaciones :

Producto biodegradable.

12.4 Acumulación :

12.4.1 - Test :

12.4.2 - Bioacumulación :

Riesgo = -----

12.4.3 - Observaciones :

Producto no bioacumulable.

12.5 Otros posibles efectos sobre el medio natural :

Efectos ecotóxicos por la variación del pH.

13. Consideraciones sobre la eliminación

13.1 Sustancia o preparado:

En la Unión Europea no están establecidas pautas homogéneas para la eliminación de residuos químicos, los cuales tienen carácter de residuos especiales, quedando sujetos su tratamiento y eliminación a los reglamentos internos de cada país. Por tanto, en cada caso, procede contactar con la autoridad competente, o bien con los gestores legalmente autorizados para la eliminación de residuos. 2001/573/CE: Decisión del Consejo, de 23 de julio de 2001, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE de la Comisión en lo relativo a la lista de residuos.

Directiva 91/156/CEE del Consejo de 18 de marzo de 1991 por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos.

En España: Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. Publicada en BOE 22/04/98.

ORDEN MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. Publicada en BOE 19/02/02.

13.2 Envases contaminados:

Los envases y embalajes contaminados de sustancias o preparados



peligrosos, tendrán el mismo tratamiento que los propios productos contenidos.

Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994, relativa a los envases y residuos de envases.

En España: Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. Publicada en BOE 25/04/97.

Real Decreto 782/1998, de 30 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. Publicado en BOE 01/05/98.

14. Información relativa al transporte

Terrestre (ADR 2001):

Denominación técnica: ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL

ONU 2789 Clase: 8 Grupo de embalaje: II

Marítimo (IMDG):

Denominación técnica: ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL

ONU 2789 Clase: 8 Grupo de embalaje: II

Aéreo (ICAO-IATA):

Denominación técnica: Acido acético glacial

ONU 2789 Clase: 8 Grupo de embalaje: II

Instrucciones de embalaje: CAO 813 PAX 809

15. Información reglamentaria

15.1 Etiquetado según Directiva de la CE

Indicaciones de peligro: Corrosivo

Frases R: 10-35 Inflamable. Provoca quemaduras graves.

Frases S: 23c-26-45 No respirar los vapores. En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. En caso de accidente o malestar, acuda inmediatamente al médico (si es posible, muéstrele la etiqueta).

Número de índice CE: 607-002-00-6

15.2 Disposiciones particulares en el ámbito comunitario:

16. Otras informaciones

Número y fecha de la revisión: 1 18.12.02

Respecto a la revisión anterior, se han producido cambios en los



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

apartados: 8.

Los datos consignados en la presente Ficha de Datos de Seguridad, están basados en nuestros actuales conocimientos, teniendo como único objeto informar sobre aspectos de seguridad y no garantizándose las propiedades y características en ella indicadas.

17.

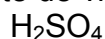
ACIDO SULFURICO

ICSC: 0362



ACIDO SULFURICO

Aceite de vitriolo



Masa molecular: 98.1

Nº

CAS

7664-93-9

Nº

RTECS

WS5600000

Nº

ICSC

0362

Nº

NU

1830

Nº CE 016-020-00-8

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Desprende humos (o gases) tóxicos o irritantes en caso de incendio.	NO poner en contacto con sustancias inflamables. NO poner en contacto con combustibles.	NO utilizar agua. En caso de incendio en el entorno: polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Riesgo de incendio y explosión en contacto con bases, sustancias combustibles, oxidantes, agentes reductores, agua.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua pero NO en contacto directo con agua.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

EXPOSICION		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• INHALACION	Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Corrosivo. Dolor, enrojecimiento, quemaduras cutáneas graves.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Corrosivo. Dolor, enrojecimiento, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, vómitos, colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante, NO provocar el vómito y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes herméticos, NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes, bases fuertes y alimentos y piensos (véanse Notas). Puede ser almacenado en contenedores de acero inoxidable (véanse Notas).	 <p>Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. símbolo C R: 35 S: (1/2-)26-30-45 Clasificación de Peligros NU: 8 Grupo de Envasado NU: II CE:</p>	



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE

ICSC: 0362

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las
Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994



ACIDO SULFURICO

ICSC: 0362

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido higroscópico, incoloro, aceitoso e inodoro.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.
	PELIGROS FISICOS	RIESGO DE INHALACION La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire por pulverización.
	PELIGROS QUIMICOS Por combustión, formación de humos tóxicos de óxidos de azufre. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. La sustancia es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva para la mayoría de metales más comunes, originando hidrógeno (gas inflamable y explosivo). Reacciona violentamente con agua y compuestos orgánicos con desprendimiento de calor (véanse Notas). Al calentar se forman humos (o gases) irritantes o tóxicos (óxido de azufre).	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del aerosol de la sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas).
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 1 mg/m ³ (ACGIH 1993-1994). TLV (como STEL): 3 mg/m ³ (ACGIH 1993-1994).	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA Los pulmones pueden resultar afectados por la exposición prolongada o repetida al aerosol de esta sustancia. Si las exposiciones al aerosol de esta sustancia son repetidas o prolongadas existe el riesgo de presentar erosiones dentales.
	PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición (se descompone): 340°C Punto de fusión: 10°C Densidad relativa (agua = 1): 1.8
		Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, kPa a 146°C: 0.13 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.4
	DATOS AMBIENTALES	 Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.
	NOTAS	
	Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Almacenar en un área con suelo de hormigón resistente a la corrosión.	
	Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-10B	




**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

Código NFPA: H 3; F 0; R 2; W	
INFORMACION ADICIONAL	
FISQ: 3-011 ACIDO SULFURICO	
ICSC: 0362	ACIDO SULFURICO
© CCE, IPCS, 1994	

HIDROXIDO DE SODIO


ICSC: 0360

   		
HIDROXIDO DE SODIO Hidróxido sódico Sosa caústica Sosa NaOH Masa molecular: 40.0		
Nº	CAS	1310-73-2
Nº	RTECS	WB4900000
Nº	ICSC	0360
Nº	NU	1823
Nº CE 011-002-00-6		

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. El contacto con la humedad o con el agua, puede generar el suficiente calor para producir la ignicion de sustancias combustibles.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSION			
EXPOSICION		¡EVITAR LA DISPERSION DEL	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

		POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	LOS CASOS!
• INHALACION	Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Corrosivo. Enrojecimiento, graves quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria si se trata de polvo.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, vómitos, colapso.	No comer, ni beber ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS		ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente adecuado, eliminar el residuo con agua abundante. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).		Separado de ácidos fuertes, metales, alimentos y piensos, materiales combustibles. Mantener en lugar seco y bien cerrado (véanse Notas).	 No transportar con alimentos y piensos. símbolo C R: 35 S: (1/2-)26-37/39-45 Clasificación de Peligros NU: 8 Grupo de Envasado NU: II

D	ESTADO FISICO; ASPECTO	VIAS DE EXPOSICION
A	Sólido blanco, delicuescente en diversas formas e inodoro.	La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.



**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

T O S I M P O R T A N T E S	PELIGROS FISICOS	RIESGO DE INHALACION La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire.
	PELIGROS QUIMICOS La sustancia es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva en ambientes húmedos para metales tales como cinc, aluminio, estaño y plomo originando hidrógeno (combustible y explosivo). Ataca a algunas formas de plástico, de caucho y de recubrimientos. Absorbe rápidamente dióxido de carbono y agua del aire. Puede generar calor en contacto con la humedad o el agua.	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION Corrosivo. La sustancia es muy corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión. La inhalación del aerosol de la sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas).
	LIMITES DE EXPOSICION TLV: 2 mg/m ³ (valor techo) (ACGIH 1992-1993). PDK no establecido. MAK: clase G	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 1390°C Punto de fusión: 318°C Densidad relativa (agua = 1): 2.1	Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 109 Presión de vapor, kPa a 739°C: 0.13
DATOS AMBIENTALES	 Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.	
NOTAS		
El valor límite de exposición laboral aplicable no debe superarse en ningún momento de la exposición en el trabajo. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Almacenar en una área que disponga de un suelo de hormigón, resistente a la corrosión. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-121 Código NFPA: H 3; F 0; R 1;		



CARACTERÍSTICAS DEL EXTRAN

EXTRAN es la marca registrada bajo la cual MERCK ofrece un conjunto de productos especializados para lavado manual o mecánico de material de laboratorio. Los productos EXTRAN son concentrados de aplicación universal para baños acuosos en solución del 2% en agua fría o caliente.

SIN HIPOCLORITO, ni ningún otro compuesto de cloro, por lo tanto no desprende olores desagradables

BIODEGRADABLE, porque está hecho a base de detergentes no contaminantes y fácilmente degradables.

NO AFECTA LA GRADUACION del material de vidrio de precisión

NO DEJA RESIDUOS de ninguna índole, de manera que no interfiere en los análisis posteriores con el material lavado

INOFENSIVO para la piel o las prendas de vestir. No desprende gases.

PROPIEDADES DISOLVENTES Y EMULSIONANTES excelentes le permiten sustituir a satisfacción agentes de lavado tóxicos, altamente corrosivos, inflamables o contaminantes del medio ambiente.

VERSATIL pues encuentra aplicación en todo tipo de laboratorio. En distintas clases de industrias, en el campo clínico y aún en procesos de descontaminación radioactiva o lavado con ultrasonido

Consultado En:

<http://www.merck.com.co/meca/site/wmsp.nsf/vstRefConPorTit/Extran?opendocument>





**DETERMINACIÓN DE LA CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD DEL INGREDIENTE
ACTIVO "CLORPIRIFOS" EN EL PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO
ATTAMIX SB MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO DE TCLP**

ANEXO 10. Carta de devolución de residuos.



UNIVERSIDAD DE LA SALLE
Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria
Fax 3 362840
e-mail: lab-ambiental@lasalle.edu.co

Bogotá D.C., 25 de febrero de 2008

Señor:
JORGE OSPINA
Gerente
MINAGRO S.A

Cordial Saludo:

Por medio de la presente me dirijo a usted con el fin de solicitar la disposición de los residuos de ATTAMIX SB, generados durante el desarrollo del proyecto de investigación "Determinación de la característica de toxicidad del ingrediente activo Clorpirifos en el plaguicida organofosforado Attamix sb, mediante el procedimiento de TCLP" realizado por los tesisistas Cesar Meneses y Stephanie González de la facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Universidad de La Salle.

Agradezco su atención y colaboración

Atentamente

Rosalina González
Directora del proyecto

VoBo.
Manuel Rodelo H.
26/FEB/08.
25

Copia a: Manuel Rodelo
Ingeniero Agrónomo