

UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE PREGRADO



“PROPUESTA DE MÉTODO DE DESCONTAMINACIÓN DE ENVASES
QUE CONTUVIERON PLAGUICIDAS A BASE DE FOSFUROS
METÁLICOS PARA SER INTEGRADOS A UN PROGRAMA DE
MANEJO”

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

IVÁN NAVARRO ASTUDILLO

Director del Seminario de Título: Sr. Rodrigo Ojeda Jeldes

Profesor Patrocinante: Sr. Gustavo Salinas

Diciembre, 2018

Santiago-Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se Informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el Sr.

IVÁN FRANCO NAVARRO ASTUDILLO

“PROPUESTA DE MÉTODO DE DESCONTAMINACIÓN DE ENVASES QUE CONTUVIERON PLAGUICIDAS A BASE DE FOSFUROS METÁLICOS PARA SER INTEGRADOS A UN PROGRAMA DE MANEJO”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental.

Qco. Amb. Rodrigo Ojeda Jeldes
Director de Seminario de Título:

Mag. Gustavo Salinas Hernández
Profesor Patrocinante:

COMISIÓN REVISORA Y EVALUADORA

M. Cs. Sylvia Copaja Castillo
Presidente Comisión:

Mag. Julio Hidalgo Carvajal
Evaluador:

Santiago de Chile.....

A mi familia, pilar fundamental en este proceso y en mi vida en general.

A mis sobrinos, fuente de diversión recurrente en los “break de tesis”.

Y a mis amigos de la vida.

“Walk on, walk on

with hope in your heart

And you’ll never walk alone”

You’ll Never Walk Alone – Gerry and the Pacemakers

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a la empresa Degesch de Chile por darme la oportunidad de realizar mi seminario de título en sus instalaciones. Agradezco también a todo el personal que tuvo la disposición de ayudarme, en especial a Rodrigo Ojeda, quién además de enseñarme todo lo relacionado con el ámbito industrial y ambiental, me apoyó y aconsejó, logrando encontrar herramientas y formular ideas importantes para el desarrollo de este seminario.

También agradezco a aquellas personas profesionales que, sin ningún tipo de retribución, me asesoraron con temas normativos y me brindaron información relevante para el desarrollo de este seminario.

Por último, agradezco a la Universidad de Chile y los Docentes de la Facultad de Ciencias, quienes hicieron posible que plasmara los conocimientos respectivos a este trabajo de Seminario.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
LISTA DE DEFINICIONES	ix
RESUMEN.....	x
ABSTRACT.....	xiii
I INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes: Uso de Plaguicidas.....	1
1.2 Impactos generales causados por el uso de plaguicidas.....	1
1.2.1 Manejo de envases de Plaguicidas	2
1.3 Problemática: Gestión de envases de plaguicidas comercializados por Degesch de Chile Ltda.....	3
1.4 Antecedentes Específicos	5
1.4.1 Información general sobre el uso de Fosfina en la actualidad	5
1.4.2 Características de Fosfuros metálicos y Fosfina.....	6
1.4.3 Fumigación con Fosfuros metálicos	9
1.4.4 Marco legal sobre residuos de envases.....	11
1.4.5 Experiencia internacional en el manejo de envases con Fosfuros metálicos.....	13
1.4.6 Experiencia Nacional en el manejo de envases de Plaguicidas.....	19
1.5 OBJETIVOS.....	22
1.5.1 Objetivo General	22
1.5.2 Objetivos Específicos:	22
II METODOLOGÍA.....	23
2.1 Determinar características, cantidad y manejo de envases de plaguicidas en el mercado nacional en los últimos años.....	23
2.2 Determinar el comportamiento del residuo dentro del envase.....	25
2.2.1 Ensayos previos: Determinación cualitativa de residuo en los envases luego de una fumigación	25

2.2.2	Determinación cuantitativa de residuo en los envases luego de una fumigación.....	26
2.2.3	Determinación producto activo en residuo del envase en función del tiempo de ventilación.....	26
2.3	Determinar técnica de descontaminación de envases.....	32
2.3.1	Materiales utilizados	33
2.3.2	Reactivos y soluciones	33
2.3.3	Técnica de Triple lavado	33
2.3.4	Técnica de lavado con aire comprimido.....	35
2.4	Determinar Sistema de Gestión REP para cumplir las disposiciones legales	36
2.4.1	Sobre el cumplimiento de la ley REP.....	36
III	RESULTADOS	38
3.1	Tipos de envases y sus características	38
3.1.1	Envases de plaguicidas Degesch.	38
3.1.2	Cantidades de envases y residuos puestos en el mercado	42
3.1.3	Manejo de envases por los clientes finales.....	43
3.2	Determinación del comportamiento del residuo en función del tiempo de ventilación.....	45
3.2.1	Ensayos previos	45
3.2.2	Determinación de la cantidad de residuos posterior a una fumigación 49	
3.2.3	Determinación producto activo en residuo del envase en función del tiempo de ventilación.....	50
3.2.4	Determinar técnica de descontaminación de envases	55
3.2.5	Sistema de gestión para dar cumplimiento a la ley REP.....	57
IV	DISCUSIÓN	61
4.1	Tipos, características, cantidad y manejo de envases de plaguicidas en el mercado nacional en los últimos años	61
4.2	Comportamiento del residuo en el envase	64
4.2.1	Técnica de lavado para la descontaminación del envase	66
	Propuesta de Método de descontaminación de envases que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos.....	71
4.3	Cumplimiento de las disposiciones legales	72
V	CONCLUSIONES	76

VI REFERENCIAS..... 78

ANEXOS..... 84

 ANEXO 1..... 84

 ANEXO 2..... 87

 ANEXO 3..... 91

 ANEXO 4..... 92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Técnicas de descontaminación de envases.	3
Tabla 2: Concentración de Fosfina y sus efectos..	8
Tabla 3: Envases como residuos peligrosos o no peligrosos	41
Tabla 4: Masa de cada componente por tipo de envase	41
Tabla 5: Cantidad de envases vendidos en Chile durante los años 2016 y 2017	42
Tabla 6: Componente generado como residuo por cada envase.....	42
Tabla 7: Respuestas de la encuesta dirigida a las empresas pertenecientes al programa PEC	44
Tabla 8: Cantidad de residuo al término de la simulación de fumigación.....	49
Tabla 9: Producto activo en el residuo de Phostoxin® dentro del envase (1)	50
Tabla 10: Producto activo en el residuo de Phostoxin® dentro del envase (2)	51
Tabla 11: Producto activo en el residuo de Magtoxin® dentro del envase (1).....	51
Tabla 12: Producto activo en el residuo de Magtoxin® dentro del envase (2)	52
Tabla 13: Porcentaje producto activo promedio en residuo de Phostoxin® y Magtoxin®	53
Tabla 14: Concentración de Fosfina posible a generar por el residuo dentro del envase (1,14 L)	54
Tabla 15: Concentración de Fosfina posible a generar por el residuo en 1m ³	55
Tabla 16: Técnicas de descontaminación de envases de Phostoxin®	55
Tabla 17: Técnicas de descontaminación de envases de Magtoxin®.....	56
Tabla 18: Costos asociados al servicio de manejo de envases	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama Equipo para la determinación de Fosfina.....	29
Figura 2: Método de medición para cuantificar la Fosfina generada	34
Figura 3: Envase RT-50.....	38
Figura 4: Envase RT-333/P-1660.....	39
Figura 5: Envase T-480.....	39
Figura 6: Envase RT-4000	40
Figura 7: Envase Placa Degesch.....	40
Figura 8: Residuo de Magtoxin® (a) y Phostoxin® (b) en envase RT-333	46
Figura 9: Partículas de residuo adheridas a las paredes del envase.....	47
Figura 10: Residuo de Phostoxin® en envase RT-50.....	48
Figura 11: Bolsa de RT-4000 recién abierta con residuo activo	48
Figura 12: Gráfico de Porcentaje promedio de producto activo para cada residuo en función del tiempo de ventilación	53
Figura 13: Envases sometidos a triple lavado.....	56
Figura 14: Envase sometido a la técnica de lavado con aire comprimido.....	57

LISTA DE DEFINICIONES

Phostoxin®: Plaguicida fumigante a base de Fosforo de Aluminio, Carbamato de Amonio e ingredientes inertes.

Magtoxin®: Plaguicida fumigante a base de Fosforo de Magnesio, Carbamato de Amonio e ingredientes inertes.

RT-50: Envase de aluminio, contiene 50 unidades de tabletas fumigante Phostoxin®

RT-333: Envase de aluminio, contiene 333 unidades de tabletas fumigante Phostoxin® o Magtoxin®

T-480: Envase de hojalata, contiene 480 unidades de tabletas fumigante Phostoxin® distribuidas en 16 tubos internos.

RT-4000: Envase de hojalata, contiene 8 bolsas de plastialuminio en las cuales se almacenan 4000 pastillas de fumigante Phostoxin®

Empresas PEC: Empresas pertenecientes al “Programa Empresa Certificada” de Degesch de Chile

ppmv: moles de determinado gas mezclado en un millón de moles de aire.

RESUMEN

La Ley N°20.920 del Ministerio del Medio Ambiente, establece el marco para la gestión de residuos, la responsabilidad extendida del productor y el fomento al reciclaje. En esta, se extiende la responsabilidad a los productores de organizar y financiar la gestión de los residuos de los productos prioritarios que estos comercializan en el país. En este contexto, la empresa Degesch de Chile, según la definición normativa, es un generador de productos prioritarios, al vender plaguicidas envasados por primera vez en el mercado nacional. Ante esto, Degesch de Chile intuye que el manejo de los envases de plaguicidas fumigantes a base de Fosfuros metálicos (“Envases Degesch”) por parte de sus clientes, no ha sido prolija, debido a información brindada por estos mismos, con respecto a los servicios de disposición de residuos peligrosos. Esto se relaciona principalmente con el hecho de que estos envases al terminar su uso quedan con residuos remanentes en su interior, el cual es inflamable en contacto con agua y altamente tóxico para la salud de las personas. De acuerdo con esto y a lo establecido en el Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos (D.S. 148), los “Envases Degesch” son considerados envases de plaguicidas, por lo cual estos podrían ser sometidos a la técnica de triple lavado, principal técnica en los métodos de descontaminación propuestos por la FAO para considerar a los envases de plaguicidas como residuos no peligrosos. Sin embargo, la realización de esta técnica podría generar condiciones de riesgos relacionadas con la peligrosidad de estos residuos.

En base a los párrafos anteriores, el presente trabajo de seminario de título se enfoca en generar una propuesta de método de descontaminación para los envases que contuvieron plaguicidas fumigantes a base de Fosfuros metálicos, específicamente Fosfuro de Aluminio y Fosfuro de Magnesio, utilizando diferentes técnicas de

caracterización de los residuos de Fosfuros metálicos y Fosfina. Entre estos, el análisis potenciométrico por retroceso acoplado con un equipo de determinación de Fosfina, y los tubos de detección de Fosfina.

En primer lugar, se caracterizaron los distintos envases, distinguiendo si eran considerados peligrosos o no peligrosos, de esta manera se diferenció su manejo. Luego de esto, se evaluó el comportamiento del residuo dentro de los envases, dejándolos ventilar durante distintos periodos de tiempo, evaluando si la totalidad del residuo podía desactivarse. Con respecto a esto, los resultados demostraron que el porcentaje de Fosfuro metálico activo disminuyó de manera significativa con respecto al porcentaje inicial, atenuando los riesgos asociados a manejar este tipo de residuos. Con respecto a las técnicas de descontaminación de envases, se evaluó la efectividad de las técnicas de triple lavado y lavado con aire comprimido, considerando los límites de exposición a Fosfina establecidos en el Reglamento sobre Condiciones Sanitarias y Ambientales básicas en lugares de trabajo (D.S. 594).

Los resultados muestran que la técnica de triple lavado no es efectiva, ya que, al combinar el residuo con agua, este quedaba adherido al envase, generando un residuo húmedo el cual seguía reaccionando, generando condiciones de riesgo para quien maneja este envase. Además, el envase se vio deteriorado, por lo cual se podría excluir de un posible reciclaje. Por otra parte, la técnica de lavado con aire comprimido demostró ser efectivo, principalmente debido a que la cantidad de Fosfina generada después del lavado fue $<0,01$ ppmv considerando este valor aceptable según el "D.S. 594". Además, el envase queda en óptimas condiciones para un posterior reciclaje.

Con lo indicado anteriormente, la propuesta de método de descontaminación para envases que contuvieron plaguicidas fumigantes a base de Fosfuros metálicos considera un periodo de ventilación de 7 días para estos envases, que posteriormente,

deben ser sometidos a la técnica de lavado con aire comprimido, el cual los deja sin residuos y con una concentración de Fosfina que no es peligrosa para la salud.

Finalmente, con este método los envases pueden ser integrados al programa de manejo de envases vacíos “Campo Limpio” de AFIPA, el cual, según su director, funcionara como un sistema de gestión colectivo en el marco de la Ley 20.920. De esta manera y si así, lo estipularan los reglamentos respectivos, se podría dar cumplimiento a dicha ley.

ABSTRACT

Law N° 20920 of the Ministry of Environment of Chile establishes the framework for waste management, extended producer responsibility and promotion of recycling. This law extends the liability to organize and finance the waste management of the priority products, to the producers whom market these in the country. In this context, the company Degesch de Chile according to the normative definition, is a generator of priority products, when selling pesticide packaged for the first time in the national market. Given this, the company intuits that the handling of his its pesticides fumigants based on metal phosphides packaged hasn't been adequate by its clients due to information provided by them regarding to hazardous waste disposal services. In accordance with this and what the Sanitary Regulation on Hazardous Waste Management (D.S. 148) establishes, the "Degesch Containers" are considered pesticide containers, therefore these could be submitted to the triple-washing technique -the main decontamination technique proposed by FAO- to consider pesticide containers as non-hazardous waste. However, the realization of this technique could generate risk conditions related to the dangerousness of this waste.

Based on the above paragraph, the present seminar thesis focuses on generating a proposal for a decontamination method for containers that contained fumigant pesticides based on metal phosphides, specifically aluminum phosphide and magnesium phosphide, using different characterization techniques of metal phosphide residues and phosphine. Among these, the backward potentiometric analysis coupled with a phosphine determination equipment, and the phosphine detection tubes.

In the first place, the different containers were characterized, distinguishing if they

were considered dangerous or not dangerous, in this way their handling was differentiated. After this, the behavior of the waste inside the containers was evaluated, leaving them in ventilation, during different periods of time, determining if the entire waste could be deactivated. At this respect, the results showed that the percentage of active metal phosphide decreased in a significant way regarding to the initial percentage, attenuating the risks associated with handling this type of waste. Concerning to the procedures of containers decontamination, the effectiveness of triple-washing and compressed air washing was evaluated, considering the exposure limits to phosphine established in the Chilean Regulation on Basic Sanitary and Environmental Conditions in Workplaces (D.S. 594).

The results show that the triple-washing procedure is not effective, since by combining the waste with water, this remains adhered to the container, generating a wet residue wich continues reacting, generating risk conditions for the person handling this container. In addition, the container was deteriorated, so it could be excluded from possible recycling. On the other hand, the procedure of washing with compressed air proved to be effective, mainly because the amount of phosphine generated after washing was <0.01 ppmv, considering this an acceptable value according to the "D.S. 594". In addition, the container is in optimal conditions for subsequent recycling.

As indicated above, the proposal for a decontamination method for containers of fumigant pesticides based on metal phosphides, considers a ventilation period of 7 days for these containers, subsequently they must be subjected to a compressed air washing, which leaves no residue and a concentration of phosphine that is not dangerous to health.

Finally, the containers may be integrated into the empty packaging management

program “Campo Limpio” of AFIPA, which according with its director will run as a collective management system within the Law 20920 framework. In this way and if it's stipulated so by the respective regulations, Law 20920 could be accomplished.

I INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes: Uso de Plaguicidas

El uso de agroquímicos ha sido importante a través de los años debido a las necesidades de la industria agrícola para controlar los problemas de tipo fitosanitarios (El Vergel, 2012). Debido a esto, han surgido una gran cantidad de sustancias químicas de alta agresividad contra organismos dañinos para la agricultura (ANASAC, 2013). Entre estos se encuentran los productos para el control de plagas denominados plaguicidas. Un plaguicida se define como cualquier sustancia o mezcla de ellas destinadas a repeler, prevenir, controlar o combatir cualquier plaga, que pueda afectar al medioambiente, personas, animales, plantas u objetos inanimados (OMS, 2010).

Según estadísticas de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) la cantidad de plaguicidas usados en 2015 a nivel mundial alcanzó 2,75 millones de toneladas, cifra que va en aumento (FAO, 2016) . Dado que la población mundial continúa en crecimiento y no existen recursos agrícolas ilimitados, al menos en la actualidad, no sería posible prescindir del uso de plaguicidas (Alavanja, 2009).

1.2 Impactos generales causados por el uso de plaguicidas

Sin perjuicio de los beneficios del uso de plaguicidas en el área agrícola, se ha demostrado, a partir de estudios de laboratorio y de campo, que estas sustancias provocan daños en la salud y el medioambiente. Esto se relaciona principalmente por la persistencia de algunos plaguicidas y su toxicidad (González y col, 2001).

Los plaguicidas se dispersan en el ambiente y se convierten en contaminantes para los sistemas bióticos y abióticos, amenazando su estabilidad. Además, representan un peligro para la salud pública (Asela y col, 2014).

Cabe destacar que con el uso de plaguicidas se generan grandes cantidades de subproductos o residuos de difícil degradación en el medio ambiente. Uno de los residuos más importantes que puede generar una potencial contaminación o efectos sobre la salud de las personas son los envases de plaguicidas. Estos, después de ser utilizados quedan con un remanente de producto, el cual se puede volatilizar hacia la atmósfera o, si es desechado en un canal, puede contaminar el agua y generar un efecto nocivo sobre ese ecosistema. El origen del problema radica en el vertido incontrolado de los desechos de plaguicida, como la eliminación mediante la quema, o dispuestos en lugares no aptos para estos residuos. Es frecuente observar en el medio rural, envases junto a invernaderos, canales de riego y en espacios libres, incluso se han observado siendo utilizados para almacenar agua u otros objetos (Fernandez y col, 2013).

1.2.1 Manejo de envases de Plaguicidas

Los envases de plaguicidas, a menos que sean manejados correctamente, son peligrosos para los seres humanos y para el medioambiente. El manejo inadecuado de estos envases durante años produjo focos de contaminación al ambiente y ocasionalmente intoxicaciones tanto al hombre como a animales silvestres y domésticos. Ante esto, la FAO planteó planes de manejo para envases vacíos de agroquímicos a nivel mundial (FAO, 2008). Estos planes consideran técnicas de lavado, las cuales descontaminan los envases, eliminando los restos del plaguicida que contuvo (Allevato, 2001). En la tabla 1 se detalla las técnicas de lavado propuestas por estos planes.

Tabla 1: Técnicas de descontaminación de envases. Adaptada de la información disponible en (FAO, 2008).

Formulación	Técnica de Descontaminación
Productos solubles en agua y sólidos solubles en agua	Lavado con agua utilizando la técnica de triple lavado manual o enjuague a presión
Productos hechos con aceite y solventes	Lavado con solvente

Posterior a la técnica de descontaminación utilizada, mediante un sistema de recolección se les da un mejor uso, considerando diferentes técnicas, entre estas, la reutilización, reciclaje y/o valorización.

En Chile, la Asociación Nacional de Fabricantes e Importadores de Productos Fitosanitarios Agrícolas (AFIPA) introdujo el triple lavado y estableció un programa en cooperación con las autoridades nacionales, como un instrumento voluntario el cual comenzó a funcionar en 2001. En junio de 2003, el Ministerio de Salud publicó el Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos (D.S. 148), en el cual se establece que el triple lavado es el principal tratamiento para que los envases de plaguicidas sean considerados residuos no peligrosos. Luego deben ser manejados según un programa de eliminación aprobado por la autoridad (D.S. 148, 2004); tal como el programa de manejo de envases de AFIPA.

1.3 Problemática: Gestión de envases de plaguicidas comercializados por Degesch de Chile Ltda.

Degesch de Chile Ltda. es una empresa dedicada a la fabricación y distribución de productos agroquímicos. Dentro de sus líneas productivas se fabrican plaguicidas fumigantes sólidos a base Fosfuros de Aluminio y de Magnesio, en distintos formatos.

Estos plaguicidas son de venta especializada y actualmente son vendidos a empresas fumigadoras miembros del programa empresa certificada Degesch (PEC) y a distribuidores que los venden a empresas que fumigan de manera autónoma.

Con respecto al manejo de envases de plaguicidas, estos podrían entrar a un programa de manejo de envases vacíos, sin embargo, los plaguicidas a base de Fosfuros metálicos son considerados sustancias peligrosas de la clase de riesgo 4.3: “Sólidos que en contacto con agua desprenden gases inflamables” (NCh 382, 2013). El Fosfuro de Aluminio reacciona en contacto con la humedad ambiente generando Fosfuro de Hidrógeno, también conocido como Fosfina, sustancia altamente tóxica para insectos, seres humanos y otras formas de vida animal. La Fosfina puede causar toxicidad aguda dependiendo de la concentración y tiempo de exposición. Además de su toxicidad, el gas corroe ciertos metales y puede inflamarse espontáneamente en el aire a temperatura ambiente y a concentraciones superiores a su límite de inflamabilidad (UPI, 2012).

Junto con lo anterior, y a lo observado en la práctica, cuando se realiza una fumigación queda un remanente de plaguicida en el fondo de los envases, difícil de retirar por el diseño del envase. Considerando esto, integrar los envases a un programa de manejo que ocupe metodologías de lavado con agua, podría significar un riesgo de intoxicación o una posible inflamación dependiendo de las condiciones.

Sobre la disposición de los envases, éstos, al no ocupar eventualmente una metodología de lavado no dejan de ser residuos peligrosos, por lo tanto, deben ser dispuestos como tal.

Por otra parte, desde el año 2016 la empresa Hidronor (la única empresa que gestionaba residuos a base de Fosfuros metálicos) dejó de recibir los residuos, por lo

cual se podría inferir que los envases al contener este residuo comenzaron a ser manejados de una manera inadecuada, siendo almacenados en bodegas, reciclados a través de chatarreras o botados a la basura. Volviendo al problema sobre uso y destino indebido de los envases.

1.4 Antecedentes Específicos

Los plaguicidas son considerados sustancias peligrosas, por lo cual, al final de su uso el remanente del plaguicida será considerado un residuo peligroso. Junto con esto, si el envase está en contacto directo con residuo, éste también será considerado como un residuo peligroso (D.S 148, 2004). No obstante, en la normativa nacional vigente existen técnicas de descontaminación que se pueden utilizar para que los envases de plaguicidas sean considerados como residuos no peligrosos, Sin embargo, no se especifica la situación de los plaguicidas a base de Fosfuros metálicos.

1.4.1 Información general sobre el uso de Fosfina en la actualidad

El Fosfuro de Hidrógeno (Nombre IUPAC). En adelante denominado “Fosfina” ha sido usado como fumigante de granos desde 1930 (Fluck, 1973).

La Fosfina durante los últimos años ha tenido un crecimiento en su uso, debido a la progresiva necesidad del sector exportador de contar con tratamientos de postcosecha eficaces para la eliminación de insectos y ácaros de importancia cuarentenaria, gatillado fundamentalmente por la búsqueda de alternativas al Bromuro de Metilo, considerado como una sustancia agotadora de la capa de ozono por el protocolo de Montreal. (FDF, 2008). Se debe destacar que la Fosfina es uno de los principales fumigantes para la reducción o remplazo en los tratamientos fitosanitarios en los que se utiliza el Bromuro de Metilo (FAO, 2017).

En Chile se ha seguido la misma línea, reemplazando el Bromuro de Metilo por Fosfina en tratamientos fitosanitarios debido a su cancelación en fabricación, importación, exportación y prohibición en venta, tenencia y aplicación desde el 2015 (Ministerio de Agricultura, 2017).

1.4.2 Características de Fosfuros metálicos y Fosfina

La Fosfina es generada a partir de la hidrólisis de sólidos cristalinos de Fosfuros metálicos, tales como el Fosfuro de Aluminio y el Fosfuro de Magnesio. La molécula de Fosfina consiste en un único átomo de Fósforo y tres átomos de Hidrógeno. Como tal, la química de la molécula es dominada por la química del Fósforo, la que es clave para la toxicidad de la molécula. (Nath y col, 2011).

La Fosfina es un gas de densidad relativa 1,38 kg/m³ levemente mayor a la del aire (1,18 – 1,21 kg/ m³) (Degesch de Chile, 2012). Forma mezclas explosivas con aire en concentraciones mayores a 1.8% v/v (18.000 ppmv). No obstante, influyen otros factores como presión, oxígeno, gases inertes y vapor de agua presentes. Asimismo, la Fosfina pura tiene una temperatura de autoignición de 38° C, sin embargo, la presencia de impurezas, en particular de difosfina (P₂H₄), provoca con frecuencia que el producto se inflame espontáneamente a temperatura ambiente. (INCHEM, 1988).

1.4.2.1 Efecto de la Fosfina en el medio ambiente

Se conoce que la Fosfina es reactiva y que reacciona con los radicales OH· en la Troposfera provocando la escisión de la molécula de Fosfina (Glindemann D. , 1996). Según un informe del Departamento de Regulación de Pesticidas de la Organización Mundial de la Salud (DPR), la reacción de Fosfina con el radical OH· es independiente de la concentración de Fosfina y es muy rápida. Debido a esto, la Fosfina no alcanza la

Estratosfera y no representa un riesgo para la capa de ozono. El tiempo de vida media de la Fosfina dependerá principalmente de la concentración de radical $\text{OH}\cdot$, teniendo una vida media de 28 h. aproximadamente en condiciones de baja radiación solar. Al aumentar la radiación solar, aumenta la concentración de radical $\text{OH}\cdot$ lo cual provoca que la vida media de la Fosfina pueda descender a menos de 5 horas (DPR, 2008).

El eventual producto de oxidación de la Fosfina serán los ácidos de fósforo y el fosfato inorgánico, que serán depositados para continuar el ciclo biogeoquímico del Fósforo (Glindemann y col, 2003).

Cabe destacar que no se debe contaminar fuentes, ríos, lagos u otros cuerpos de agua ya que es extremadamente toxico para peces, invertebrados acuáticos y plantas acuáticas. También es altamente toxico para las abejas, por lo cual se recomienda no lo aplicar cuando las abejas se encuentren libando (Terralia, 2009).

1.4.2.2 ***Toxicidad causada por Fosfuros metálicos y Fosfina***

Los plaguicidas a base de Fosfuros metálicos son considerados sustancias peligrosas de la clase de riesgo 4.3 “Sólidos que en contacto con agua desprenden gases inflamables. (NCh 382, 2013). Además, presentan toxicidad oral aguda: $\text{DL50}_{\text{Oral}}$: 7.27 mg/kg, toxicidad por inhalación aguda: CL50 : 10 mg/m³ y toxicidad dermal aguda: $\text{DL50}_{\text{Dermal}}$: 50 mg/kg. (Agrosiembra , 2011). Por otra parte, la Fosfina es considerada como sustancia peligrosa de la clase de riesgo 2.3 “Gases tóxicos” y 2.1 “gases inflamables”. (NCh 382, 2013).

Las personas que trabajan con Fosfuros metálicos y Fosfina pueden estar propensos a padecer toxicidad ocupacional, principalmente si no se cumplen con las condiciones ambientales ni las normas básicas de seguridad. Es por esto que el

reglamento sobre condiciones sanitarias y ambientales básicas en lugares de trabajo (D.S. 594, 2000) contempla un límite permisible ponderado (LPP) de 0,26 ppmv, valor inferior a su límite de olor, y un límite permisible temporal (LPT) de 1 ppmv. Estos límites están basados en estudios en los cuales individuos expuestos a 10 ppmv de Fosfina presentaron irritación severa en el sistema gastrointestinal, respiratorio y nervioso central. Debido a lo anterior, para concentraciones menores a 15 ppmv se debe ocupar una máscara de rostro completo específico para Fosfina y para concentraciones mayores a 50 ppmv se debe utilizar un aparato de protección respiratoria autónomo con máscara (ACHS, 2016). La tabla 2 especifica los efectos para la salud de las personas.

Tabla 2: Concentración de Fosfina y sus efectos. Adaptada de la información disponible en (Arredondo y col, 2011).

Exposición por vía inhalatoria	
Concentración Ambiental de Fosfina	Efectos para la salud en humanos
ppmv	
0.02-1	Detección de olor, vértigo, tos, irritación pulmonar
50-400	Peligroso para la vida y la salud tras una exposición superior a 30 minutos
500	Muerte tras exposición de 30 minutos
1000	Muerte después de pocas respiraciones

Sin embargo, las muertes causadas por Fosfina no están relacionadas sólo con su uso ocupacional, sino que también a su mal uso, e incluso ingesta intencional con fines suicidas. Esto debido al bajo costo y al fácil acceso de Fosfuro de Aluminio (Docampo y col, 2014).

1.4.3 Fumigación con Fosfuros metálicos

Con relación a los fumigantes a base de Fosfuros metálicos, de ahora en adelante se hará referencia a estos con su nombre comercial. En caso del fumigante a base de Fosfuro de Aluminio será llamado "*Phostoxin®*" y el fumigante a base de Fosfuro de Magnesio "*Magtoxin®*". En relación con las características del fumigante, *Phostoxin®* contiene aproximadamente un 57% de Fosfuro de Aluminio, 20% de Carbamato de Amonio y el restante 23% ingredientes inertes, los dos últimos sirven para la reacción controlada de Fosfina. Mientras *Magtoxin®* contiene un 66% de Fosfuro de Magnesio, 20% de Carbamato de Amonio y 14% de ingredientes inertes. (Degesch Mexico, 2017).

El Fosfuro de Magnesio es más reactivo y genera una mayor cantidad de Fosfina en comparación al Fosfuro de Aluminio, por lo tanto, se puede decir que *Magtoxin®* libera la Fosfina más rápido en igualdad de condiciones respecto al *Phostoxin®*. Por ejemplo, a una temperatura de 20°C, luego de 24 horas, *Magtoxin®* libera aproximadamente 75% de Fosfina, en comparación, en ese mismo periodo de tiempo y bajo las mismas condiciones, *Phostoxin®* libera cerca del 45% de Fosfina solamente. Es por esto que *Phostoxin®* es diseñado especialmente para obtener resultados óptimos en condiciones normales de temperatura y humedad, en cambio *Magtoxin®*, es utilizado para fumigar en condiciones ambientales adversas (baja humedad relativa y baja temperatura) y en un menor periodo de tiempo. (Degesch de Chile, 2018).

1.4.3.1 *Fumigación y ventilación de la estructura fumigada*

Una vez expuestas las pastillas de fumigante comenzara la liberación de Fosfina. La reacción depende de las condiciones medioambientales a la que se exponga el fumigante (mayor humedad y temperatura, mayor producción de Fosfina). Debido a lo anterior las pastillas deben ser aplicadas de manera inmediata sobre productos, silos, molinos, bodegas o lotes de mercaderías previamente hermetizadas con algún material que permita contener el gas. (Degesch de Chile, 2012). Transcurrido el tiempo de exposición, se da inicio a la etapa de ventilación. Esta finaliza cuando los niveles de concentración ambiental de Fosfina detectados al interior de la estructura fumigada son 0,26 ppmv.

Terminada la fumigación, se generan principalmente dos residuos, los envases utilizados y el residuo de Hidróxido metálico. Los Fosfuros metálicos al hidrolizarse dejan principalmente un residuo inerte de Hidróxido de metálico que contiene una pequeña cantidad de producto sin reaccionar. (Terralia, 2018). Se estima que la cantidad de producto activo oscila entre un 3% y un 4% en el caso de los residuos de Phostoxin®, mientras que Magtoxin® al ser más reactivo, sus residuos contienen aproximadamente un 0,1% de producto activo (Degesch de Chile, 2018).

Debido a lo anterior, se deben desactivar los residuos generados del proceso de fumigación. Existen dos maneras de realizar la desactivación de residuos, la desactivación en seco y la desactivación en húmedo. La desactivación en seco consta en dejar los residuos en un lugar seco, bien ventilado y protegido del agua, por 5 días, procurando buena dispersión de pastillas, evitando la superposición de unas con otras para evitar el efecto “cubrimiento” de las cenizas producidas por las pastillas más

expuestas. Por otra parte, la desactivación húmeda se basa en incorporar uniformemente agua a un tambor, agregando lentamente los residuos revolviendo en dicho proceso (Degesch, 2018).

1.4.4 Marco legal sobre residuos de envases

Según la NCh ISO 21067, se definen distintos tipos de envases, entre estos se encuentran los siguientes (NCh 21067, 2016):

- **Envase primario:** envase diseñado para tener contacto directo con el producto.
- **Envase secundario:** envase diseñado para contener uno o más envases primarios con algunos materiales protectores, cuando se requiere.
- **Envase terciario:** envase diseñado para contener uno o más artículos o envases, o artículos a granel, para fines de transporte, manipulación y/o distribución.

1.4.4.1 Envases como residuos peligrosos

Según el “D.S. 148” los residuos de plaguicidas a base de Fosfuros metálicos son considerados residuos peligrosos debido a que presentan características de toxicidad aguda e inflamabilidad, además los envases son considerados residuos peligrosos ya que están en contacto directo con este residuo y caen en la categoría de “*Envases y recipientes contaminados que hayan contenido soluciones básicas o bases en forma sólida*”. Sin perjuicio de lo anterior, en el artículo 24° se establece que los envases de plaguicidas se consideran residuos peligrosos a menos que sean sometidos al método de triple lavado u otro método de efectividad equivalente. Luego de esto los envases deben ser manejados conforme a un programa de eliminación aprobado por la autoridad sanitaria.

En líneas generales, de acuerdo con lo que indica Brokering Abogados (2014) es importante realizar una segregación entre residuos peligrosos y no peligrosos, debido a que cualquier producto o que se contamine con un residuo peligroso, pasa a ser un residuo peligroso. Disponer residuos peligrosos es mucho más costoso, por lo tanto, se debe tratar de disminuir al máximo su generación (Brokering Abogados, 2014). Esto guarda relación con lo que establece el gerente de Hidronor, quien a través de un reportaje de gestión de residuos publicado por la Cámara Chilena Norteamericana de Comercio (AMCHAM), indica que los residuos no declarados, no existen y, en consecuencia, algunas empresas -a riesgo de recibir multas- evitan los costos de tratamiento, manejando de forma inadecuada estos residuos. (AMCHAM Chile, 2012)

1.4.4.2 ***Responsabilidad extendida del productor***

Obligaciones de Degesch de Chile

Según la ley 20.920 Degesch de Chile es considerado como un productor de productos prioritarios (PP), en el sector de envases y embalajes, debido a que *“enajena un producto envasado por primera vez en el mercado nacional”*, esta frase hace referencia a una actividad comercial de venta de un producto envasado o embalado a un tercero, por primera vez en el mercado Chileno (Eco-ing, 2017). Tal es el caso de los envases de plaguicidas a base de Fosfuros metálicos comercializados por la empresa. Por esto Degesch debe cumplir las obligaciones pertinentes descritas en la ley, estas deberán ser cumplidas a través de un sistema de gestión, el cual puede ser individual (SGI) o colectivo (SGC). Un SG bajo el marco de la ley 20.920, corresponde a un mecanismo instrumental por el cual los productores dan cumplimiento a las obligaciones establecidas en el marco de la responsabilidad extendida del productor. Entre las obligaciones más importantes destacan, la organización y recolección de los envases en

todo el territorio nacional, cumplir con las metas de recolección y valorización, y asegurar que la gestión de envases se realice por gestores autorizados y registrados.

Por otra parte, la ley considera una herramienta importante, el ecodiseño, la cual integra aspectos ambientales en el diseño del envase, con el fin de disminuir las externalidades ambientales a lo largo de todo su ciclo de vida. El ecodiseño se enfoca más en evitar la generación de residuos más allá de gestionarlos, dejando así de desperdiciar recursos naturales, contaminar los océanos y alimentar rellenos sanitarios (MMA, 2017).

1.4.5 Experiencia internacional en el manejo de envases con Fosfuros metálicos

Degesch® es una empresa internacional perteneciente a Detia Degesch Group, la cual cuenta con cinco sucursales ubicadas en Chile, México, Sudáfrica, EE. UU. y Alemania. Debido a esto se revisaron los antecedentes existentes sobre la experiencia en el manejo de estos envases en distintos países.

1.4.5.1 *Envases con Fosfuros metálicos en Estados Unidos*

La agencia de protección ambiental (EPA) a través de su oficina de químicos, seguridad y prevención de contaminación, establece las instrucciones para la disposición de pesticidas y envases. Sin perjuicio de lo anterior, la disposición estará sujeta a las regulaciones de cada estado (EPA, 2011). En términos generales, sobre los envases que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos indica lo siguiente.

Los envases de Aluminio no son reutilizables, no reusar ni rellenar. Realice triple lavado a los envases y a las tapas, luego de esto pueden ser reciclados, perforado y desechados en un relleno sanitario, o pueden estar sujetos a otros procedimientos aprobados por las autoridades estatales. También se permite quitar las tapas y exponer frascos vacíos a las condiciones atmosféricas hasta que reaccione el residuo de los envases, en este caso perfore y disponga en un relleno sanitario o utilice otro procedimiento aprobado por la autoridad estatal.

1.4.5.2 ***Envases con Fosfuros metálicos en México***

En el caso de México, el manejo de envases de plaguicidas está regida la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos y su reglamento. En esta ley se incluye la REP bajo el concepto de responsabilidad compartida. (Toro & Turcott, 2017). En su conjunto, se establece la obligación que tienen productores, importadores, exportadores, y distribuidores de diseñar e implementar un plan de manejo para proporcionar un destino final adecuado los envases vacíos de plaguicidas, los cuales son considerados residuos peligrosos. (CESAVEQ, 2012) De acuerdo con lo anterior, Degesch de México esta adherido al programa Campo Limpio, manejado en México por AMOCALI.

Degesch de México establece que para los envases “Degesch” (refiriéndose a los envases con fumigantes a base de Fosfuros metálicos) no aplica el triple lavado y se deben aplicar los procedimientos de desactivación por el método seco. El método se detalla a continuación. (Degesch de México, 2015)

- Asegurar que todo el contenido del fumigante se aplique en el producto que se está tratando, agitando con energía y con la boca del envase hacia abajo para eliminar los restos de producto dentro de este.
- Los envases vacíos y sin tapar deben colocarse durante un mínimo de tres días en un lugar techado, bien ventilado y alejado de la presencia de personas
- No utilizar agua ni liquido alguno para limpiar los envases, debido a que el agua hace reaccionar al residuo. El proceso de ventilación en los pasos anteriores es suficiente para limpiarlos.
- Pasado el tiempo recomendado, se tapan los envases y se empacan en sus cajas originales y se etiquetan como “envases vacíos”
- Contratar una empresa autorizada para regresar los envases a un centro de acopio más cercano, para posteriormente ser reciclados

1.4.5.3 ***Envases con Fosfuros metálicos en Reino Unido***

En el Reino unido la gestión de residuos se realiza según el código de buenas prácticas para los residuos de pesticidas (BPCA Pesticide Waste Code of Practice) recomendado por el reglamento 2113 acerca de regulación de productos fitosanitarios (Department for Environment, Food & Rural Affairs, 2011).

Según catalogo europeo de residuos, los envases de productos plaguicidas a base de Fosfuros metálicos son considerados residuos peligrosos de categoría 15 01 10*, por lo cual, se disponen como tal. Las instrucciones establecidas por el registro de normas para la disposición de envases de Fosfuros metálicos en el reino unido son las siguientes: (RAMPSUK, 2013).

- Los envases nunca deberán enjuagarse o limpiarse

- Volver a enroscar la tapa en el envase luego de su uso
- Colocar el envase en una bolsa hermética sellable para transportarlos al área de almacenamiento designada.
- Utilizando los elementos de protección adecuados, retirar el envase de la bolsa sellada, retirar tapas, teniendo cuidado y manteniendo el envase lejos de la cara ya que el gas presente podría inflamarse espontáneamente
- Dejar los envases en un área ventilada durante 48 horas hasta que todo el gas se haya ventilado del envase
- Una vez que se completa la ventilación, volver a tapar el envase y colocarlo en una bolsa de plástico sellada, para su posterior recolección por un contratista autorizado de eliminación de residuos

Según el BPCA, siempre se debe priorizar la prevención, la reutilización, el reciclaje y la recuperación de energía. Sin embargo, la eliminación en algunos casos es la única opción una vez que el residuo se ha sido producido. (BPCA, 2014).

1.4.5.4 ***Envases con Fosfuros metálicos en España***

En España la gestión de envases se rige por la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados. Esta dedica un título a la “Responsabilidad ampliada del productor del producto”. Las obligaciones son cumplidas bien de manera individual o mediante sistemas de gestión colectivos. En el caso de los envases de productos fitosanitarios actúa el sistema de gestión colectivo “Sigfito Agroenvases”. (MAPAMA, 2018). Sin embargo, este sistema no maneja envases que contuvieron Fosfuros metálicos. Estos deben ser entregados a un gestor de residuos peligrosos que los trata en seco.

Esto está estrechamente relacionado con un episodio de una gestión inadecuada de envases, mediante un reciclador no autorizado, lo cual generó el fallecimiento de una familia en Sevilla en 2014 según el instituto nacional de Toxicología (EFEVerde, 2014).

1.4.5.5 ***Envases con Fosfuros metálicos en Portugal***

Los residuos de envases de productos fitosanitarios están regulados por el Decreto de ley 366A / 97. Desde el 2006 existe el sistema integrado de gestión de envases “Valorfito”, el cual funciona bajo el marco de la responsabilidad ampliada del productor.

Los productores agrícolas son los principales generadores de residuos de envases de productos fitosanitarios. (Valorfito, 2018). Estos deben entre otras cosas:

- Seguir los procedimientos relativos a la limpieza de los envases indicados en la etiqueta.
- Colocar los envases en las bolsas suministradas al efecto y almacenarlos temporalmente en condiciones ambientalmente adecuadas.
- Entregar las bolsas con los envases vacíos en los puntos de recuperación autorizados, para que posteriormente un gestor de residuos autorizado los valore mediante reciclaje.

Degesch es una empresa adherente al sistema integrado de gestión Valorfito y según la etiqueta de uno de sus productos “Phostoxin® comprimidos” en Portugal, los envases deben ser sometidos al triple lavado y luego inutilizarlos. (Detia Degesch, 2012).

En base a lo establecido a lo largo de este capítulo, se puede indicar que la gestión de estos tipos de envases dependerá de la normativa vigente de cada país. No

obstante, la valorización mediante reciclaje es bastante utilizada.

1.4.5.6 **Reciclaje de materiales que componen a los envases**

Los principales envases utilizados para contener fumigantes a base de Fosfuros metálicos corresponden a envases de Aluminio y hojalata, los cuales son impermeables a la humedad y al intercambio gaseoso (Degesch de Chile, 2012). Por lo tanto, es pertinente revisar los beneficios de su reciclaje, entre estos destacan:

- **Conservación de recursos naturales**
- **Ahorro de energía**
- **Reducción de emisiones**
- **Reducción de residuos**

Los beneficios del reciclaje de Aluminio están relacionados con los puntos anteriores. Esto se debe a que por cada tonelada de Aluminio desechada se deben extraer cuatro toneladas de bauxita para la producción de Aluminio primario. Además, se ahorra gran cantidad de energía al producir Aluminio reciclado en comparación con la producción de Aluminio primario (EPackaging, 2014).

En relación con la hojalata, la siderurgia es una industria esencialmente recicladora, ya que la chatarra de hojalata es 100 % reciclable, por lo tanto, es una materia prima esencial. Cada tonelada de acero usado que se recicla se ahorra una tonelada y media de mineral de hierro, si hablamos de energía, el ahorro es del 70% (Reciclario , 2014).

En líneas generales, se debe destacar que el Aluminio y la hojalata tienen alto valor a nivel industrial como chatarra. La industria es el sector donde más residuos se

generan, prácticamente duplica la cantidad de residuos generados en el hogar o comercio (Recemsa, 2017). Es por esto que muchas empresas generan un recupero financiero por la venta y reciclaje industrial. Sin embargo, para estos residuos existen normativas legales que regulan su tratamiento y reciclaje, por lo cual siempre se debe gestionar de manera adecuada mediante gestores autorizados para su correcto tratamiento, y de esta manera no incurrir en costosas multas. (Garfella Carsi, 2017)

1.4.6 Experiencia Nacional en el manejo de envases de Plaguicidas

Como se indicó en el apartado **1.2.1** en Chile existe un programa de manejo de envases vacíos ejecutado por AFIPA, este programa se conoce como “Campo Limpio”, el cual tiene por objetivo brindar una solución ambiental mediante una disposición final adecuada a los envases vacíos de plaguicidas. Este programa contempla la recepción gratuita de envases a todo usuario de envases con triple lavado en lugares aprobados por la autoridad sanitaria. Posteriormente los envases son destinados a reciclaje o valorización. Los requisitos para la recepción de envases son los siguientes: (AFIPA, 2014)

- **Recepción de envases:** Solo se reciben envases rígidos plásticos y metálicos (fierro y Aluminio) limpios descontaminados con la técnica de triple lavado.
- **Metodología de triple lavado:** Realizar el triple lavado de los envases tan pronto como se desocupen de manera que todo el producto sea utilizado para el propósito previsto y evitar que se quede producto adherido a las paredes internas del envase. Lavar la tapa y el gollete.
- **Inspección:** inspeccionar el interior del envase, asegurándose de que esté limpio y que el producto haya sido removido. En el exterior del envase verifique

que el gollete y la rosca estén libres de residuos.

- **Limpios y secos:** todo envase debe estar limpio y seco. Los envases no pueden contener ningún tipo de residuos.
- **Tapas:** siempre entregar los envases sin tapa. Las tapas deben entregarse separadas de los envases
- **Inutilizados:** los envases deben estar inutilizados mediante perforación.
- **Almacenamiento:** los envases con triple lavado y limpios deben ser almacenados por el agricultor en un lugar cerrado, seco y bajo techo.

Cabe destacar que, según la asesoría para la implementación de la REP en Chile, los envases deben valorizarse en lo posible, pero como son peligrosos es más importante su adecuada disposición. Sin embargo, sí aplica la REP (adicionalmente al “D.S. 148”.) a este tipo de envases, los productores correspondientes deberán asumir la responsabilidad, formar un SG, organizar y financiar la recolección selectiva y en lo posible la valorización, antes de la disposición final. Este es el caso de AFIPA, que ya cuenta con un sistema de recolección de envases de plaguicidas mediante centros de acopio de acuerdo con la legislación de residuos peligrosos y que ahora deberá cumplir las demás obligaciones de la Ley 20.920 como un SG aparte. (Ecoing, 2017).

De acuerdo con lo anterior y a lo dispuesto en la ley 20.920 (Ley N° 20.920, 2016) – la cual tiene por objetivo disminuir la generación de residuos y fomentar su reutilización, reciclaje u otro tipo de valorización, evitando su eliminación, con el fin de proteger la salud de las personas y el medio ambiente – Este seminario propondrá un método de descontaminación para los envases de plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, ya que en la normativa vigente sólo se hace referencia a los envases de plaguicidas en general, los cuales en su mayoría corresponden a plaguicidas líquidos.

Para esto, se estudiará la efectividad de distintas técnicas de descontaminación, con el fin de que estos envases puedan ser integrados en un programa de manejo de envases vacíos, el cual los recolecta y valoriza, cumpliendo con los objetivos establecidos en el marco de la REP. Asegurándose de que se esté realizando un manejo adecuado de envases, evitando problemas al medioambiente y a la salud de las personas.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo General

- Proponer un método de descontaminación para los envases que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos para integrarlos a un programa de manejo de envases vacíos

1.5.2 Objetivos Específicos:

- Determinar características, cantidad, manejo y residuos de envases puestos en el mercado nacional en los últimos años
- Determinar el comportamiento del residuo en función del tiempo de ventilación de los envases
- Determinar método de descontaminación de envases para integrarlos en un programa de manejo
- Determinar Sistema de Gestión REP para cumplir las disposiciones legales

II METODOLOGÍA

2.1 Determinar características, cantidad y manejo de envases de plaguicidas en el mercado nacional en los últimos años

En relación con los envases de plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, se determinó a qué tipos de envases corresponden, si son primarios o secundarios dependiendo principalmente si están o no en contacto directo con el producto. Además, se caracterizaron los envases según su composición, es decir, qué materiales los componen y la masa que estos poseen en el envase (Aluminio, plástico, hojalata). Esto se realizó complementando información de distintas maneras, las cuales se detallan a continuación.

- Se caracterizó los envases utilizando fichas técnicas e informes disponibles en el departamento de desarrollo de la empresa Degesch de Chile.
- En el caso de los envases que no tenían ficha técnica, se caracterizaron de manera visual. Esto se realizó observando de manera presencial cada envase en la bodega de almacenamiento de productos.
- En el caso de la masa de los envases y sus componentes, la información ya estaba generada, debido a que la empresa declaró la masa de cada envase por requerimiento de la ley REP, por lo cual se solicitó dicha información al departamento de desarrollo de la empresa Degesch de Chile.

Para la determinación de cantidad de envases generados en el mercado nacional, se solicitó los archivos de venta al departamento técnico-comercial. Estos

archivos cuantifican los plaguicidas que se vendieron a las distintas empresas y distribuidores, por lo cual, mediante una sumatoria de ventas, se pudo determinar la cantidad de envases que fueron puestos en el mercado nacional durante dicho periodo.

En relación con los residuos generados por los envases de plaguicidas, estos se determinaron realizando el producto entre la cantidad de envases y la masa de cada componente en el envase, determinando la cantidad de residuos generados durante el periodo 2016/2017.

Por otra parte, para determinar el manejo que le dan los clientes a los envases, se realizó una encuesta mediante un cuestionario enviado por correo a las empresas PEC con las cuales se tiene contacto debido a la venta directa, estas corresponden a; *Fumipar, Plagastop, Sinplagas, Fumaule, Agrofumig*. La encuesta fue enviada por el departamento técnico-comercial de la empresa. Se utilizó la herramienta de formularios Google con distintos tipos de preguntas. Cuadros de texto simple para preguntas abiertas y selección múltiple para preguntas cerradas, habilitando en esta última una opción para especificar una alternativa distinta a las propuestas.

- 1) Nombre de empresa:
- 2) Luego de una aplicación, ¿qué hace con los envases vacíos?
 - a) Se acumulan en bodega
 - b) Se botan a la basura
 - c) Se vende como chatarra
 - d) Se dispone como residuo peligroso
 - e) Otros: Especificar
- 3) Sugerencias para la gestión de envases.

2.2 Determinar el comportamiento del residuo dentro del envase

Se determinó el comportamiento del residuo de plaguicida a base de Fosforo metálico dentro del envase a través de distintos tipos de ensayos y métodos, los cuales se detallan a continuación.

2.2.1 Ensayos previos: Determinación cualitativa de residuo en los envases luego de una fumigación

Se realizaron ensayos previos simulando el vaciado de envases en una fumigación, con el fin de observar si el residuo se podía retirar completamente del envase. La simulación de vaciado de envase consistió en lo siguiente.

- Se utilizaron distintos tipos de envases Degesch disponibles en el área de bodega de la empresa.
- Luego en el área de envasado de producto, se rellenaron los distintos tipos de envases con Phostoxin® y/o Magtoxin® tabletas según correspondiera.
- Posterior a esto los envases fueron vaciados. Esto se logra apuntando la boca del envase hacía abajo retirando todas las tabletas, Cabe destacar, que en una fumigación sólo se retiran las tabletas, sin hacer un mayor esfuerzo en retirar el residuo, esto se tomó en cuenta al momento de realizar las simulaciones de fumigación para los distintos ensayos.

En relación con este apartado, además de establecer si la totalidad del residuo se podía retirar del envase, también se determinó el alcance del método, estableciendo a qué envases se les podía cuantificar la cantidad de residuos en su interior.

2.2.2 Determinación cuantitativa de residuo en los envases luego de una fumigación

Para la determinación cuantitativa del residuo dentro de los envases, se masaron y rotularon los distintos tipos de envases Degesch.

Estos se llevaron a la sección de envasado de producto para llenarlos de tabletas de Phostoxin® o Magtoxin® según correspondiera. Posterior a esto se simuló un vaciado de envase en una fumigación. Esta dejó una cantidad de residuo en el fondo del envase, el cual se masó nuevamente, y por diferencia de masa se determinó la cantidad de residuo que queda como remanente en cada envase.

2.2.3 Determinación producto activo en residuo del envase en función del tiempo de ventilación

Se determinó el producto activo en el residuo de Fosfuro metálico correspondiente dentro del envase en función del tiempo de ventilación. Esto se realizó ocupando el equipo de determinación de Fosfina utilizado en el laboratorio de control de calidad de la empresa Degesch de Chile. Luego de esto, se determinó concentración de Fosfina que podría generar cada residuo en distintos volúmenes. Los materiales, reactivos y soluciones utilizadas se detallan a continuación.

2.2.3.1 *Materiales utilizados*

- Equipo para la determinación de Fosfina, Figura 1.
- Balanza analítica Toms; modelo: EXF2204H 220g/0,1mg.
- pHmetro de mesa marca Ohaus; modelo: Starter 2100.
- Electrodo de vidrio, marca Ohaus, modelo: ST210 pH 0-14.

- Agitador magnético marca Fargo; modelo MS-90.
- Manto de calefacción marca Fisatom; modelo: 12E.
- Medidor de temperatura infrarrojo. Marca: TopG, modelo: TG8380.
- Capsulas de gelatina.
- Perlas de ebullición
- Mortero de mano, pinza y cucharas de metal.
- Bureta automática de 50mL marca Glassco, con frasco de vidrio de 2000mL, con pera insufladora.
- Piseta
- Vasos de precipitado de 400mL
- Data Logger Ibutton 445FEB

2.2.3.2 **Reactivos y soluciones**

- Solución H_2SO_4 (10%v/v), preparada a partir de H_2SO_4 95-98% (Winkler, pa)
- Solución HgCl (II) (1,5% p/v), preparada a partir de HgCl (II) sólido (Winkler, pa)
- NaOH 0,1 N (Winkler, pa)
- Gas de nitrógeno
- Agua destilada
- Grasa silicona marca Merck
- Phostoxin® 57% p/p
- Magtoxin® 66% p/p

2.2.3.3 **Preparación de la muestra**

Se tomaron muestras de Phostoxin® y Magtoxin® respectivamente, disponibles en el laboratorio de control de calidad, luego se pesó una cantidad de polvo determinada por el punto **2.2.2**, para luego colocarlos en seis envases previamente rotulados de cada envase Degesch correspondiente. Posteriormente estos seis envases con producto se dejaron ventilar 0, 24, 36, 48, 72 y 96 horas, respectivamente, en una sala destinada a ensayos dentro de la empresa Degesch de Chile. Durante el periodo de medición se registró la humedad relativa y la temperatura ambiente de la bodega mediante un data logger.

Pasado el tiempo de ventilación correspondiente, se determinó la cantidad de ingrediente activo en el residuo del envase, según el método de análisis potenciométrico por retroceso utilizado en el laboratorio de control de calidad de la empresa, el cual se explica en los siguientes apartados.

2.2.3.4 **Procedimiento de armado del equipo**

Se realizó el ensamblaje del equipo de determinación de Fosfina de acuerdo con la figura 1.

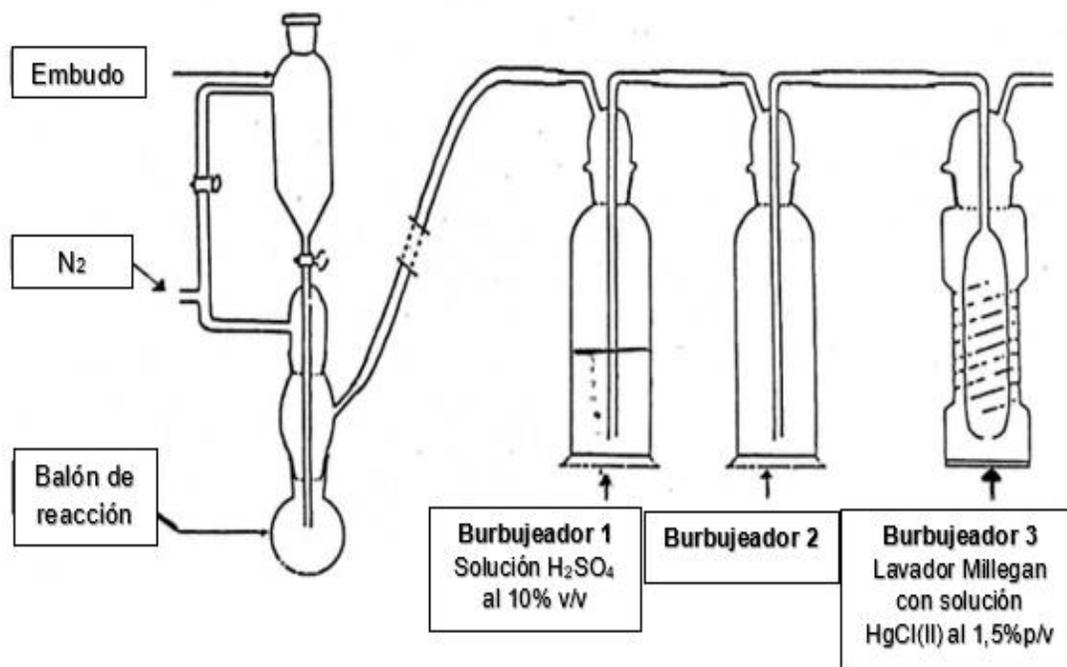


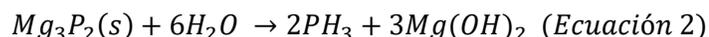
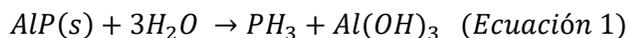
Figura 1: Diagrama Equipo para la determinación de Fosfina

Un lado del tubo del embudo de goteo es conectado por medio de una manguera de goma con la primera botella de lavado intensivo (burbujeador 1), la cual fue llenada con 100 mL de Ácido Sulfúrico (10% v/v), esta botella fue conectada con una botella de lavado vacía (burbujeador 2) y esta a su vez fue conectada a la botella de lavado Millegan (burbujeador 3), la cual se llenó con 100mL de Cloruro de Mercurio (II) (1,5 % v/v)

Las botellas de lavado se posicionaron más alto que el embudo de goteo, de modo que el agua condensada pueda reflujar. Después de que la válvula de goteo ha sido cerrada, un flujo constante de nitrógeno alimentara el sistema. Se encendió el manto calefactor para que alcance una temperatura de 60°C, la cual se verificó con el medidor de temperatura infrarrojo.

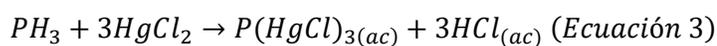
2.2.3.5 **Reacciones presentes en la determinación de Fosfuros metálicos**

La reacción tiene un tiempo de duración de 1,5 h. La primera reacción que ocurre es la reacción de hidrolisis del Fosfuro metálico correspondiente. Esta se detalla a continuación



Esta reacción ocurrió es en el matraz de fondo redondo (balón de reacción), que contenía solución 1:1 de H₂SO₄ (10%v/v): agua destilada, y la muestra de Phostoxin® o Magtoxin® correspondiente (para fines explicativos se ocupará de ejemplo el AIP). Se utilizó una solución ácida como catalizador para dirigir la reacción hacia la derecha (Ecuación 1).

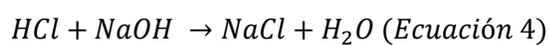
Con la ayuda del manto calefactor, en donde la temperatura actúa como catalizador, el H₂SO₄ comenzó a ebullición, desintegrando la capsula de gelatina, y el AIP reaccionó generando Fosfuro de Hidrógeno (gas Fosfina) (ecuación 1). El Fosfuro de Hidrógeno fue arrastrado a través del sistema por el gas nitrógeno hasta el burbujeador N°1 que contenía H₂SO₄ (10%v/v), donde el gas Fosfina fue lavado para eliminar los ingredientes inertes y el Carbamato de Amonio. Luego pasó por el burbujeador N°2 el cual estaba vacío, este sirvió para que el burbujeador N°3 no se contaminara con el contenido del burbujeador N°1 y viceversa. El Fosfuro de Hidrógeno reaccionó con el HgCl₂, que se encontraba contenido en el burbujeador 3, ocurriendo una segunda reacción, donde se formó una sal de Cloromercuriato (III) de Fósforo y Ácido Clorhídrico (Ecuación 3).



Luego de ocurrida la reacción, la botella de lavado Millegan (burbujeador 3) se desmontó del sistema utilizando una piseta con agua destilada para hacer un lavado. Luego este contenido se trasvasió a un vaso de precipitado de 400 mL, lavando nuevamente la botella de lavado Millegan con agua destilada.

El vaso de precipitado se colocó sobre un agitador magnético y se realizó la determinación del valor de pH con un pH-metro utilizando un electrodo de vidrio (Starter 2100) el cual fue calibrado previamente. Además, antes de realizar la determinación, se midió el pH de una muestra blanco, es decir, la muestra de solución acuosa de Cloruro de Mercurio (II) sin la muestra de Phostoxin®.

El contenido de la botella de lavado Millegan obtuvo un valor de pH menor que la muestra blanco, debido a la generación de Ácido Clorhídrico, por lo cual fue necesario titular este contenido con NaOH 0,1 N (ecuación 4) al pH del punto final (blanco) de la solución acuosa de Cloruro de Mercurio.



Se registró el volumen de gasto de NaOH obtenido de la titulación realizada, con el cual se determinó la cantidad de Fósforo de Aluminio presente en el residuo.

El porcentaje de Fósforo de Aluminio y de Fósforo de Magnesio son determinadas a través de las ecuaciones 5 y 6 respectivamente. Estas están fundadas en el procedimiento explicado en el anexo 1.

Ecuación 5

$$\%AIP = \frac{V_{NaOH} (mL_{solución NaOH}) \frac{1L}{1000mL} \cdot C_{NaOH} \left(\frac{mol NaOH}{L NaOH} \right) \cdot 57,95 \frac{g AlP}{mol AlP}}{\frac{3 mol NaOH}{1 mol AlP} \cdot m_{muestra}(g)} \cdot 100$$

Ecuación 6

$$\%Mg_3P_2 = \frac{V_{NaOH} (mL_{solución NaOH}) \frac{1L}{1000mL} \cdot C_{NaOH} \left(\frac{mol NaOH}{L NaOH} \right) \cdot 134,86 \frac{g Mg_3P_2}{mol Mg_3P_2}}{\frac{6 mol NaOH}{1 mol Mg_3P_2} \cdot m_{muestra}(g)} \cdot 100$$

Por otra parte, se determinó la concentración de Fosfina que se podría generar en distintos volúmenes, esto se realizó a partir de los valores porcentuales de Fósforo metálico en cada residuo. Esto se determinó a través de cálculos estequiométricos, los cuales se detallan en el anexo 2 y explica el cálculo a modo de ejemplo.

2.3 Determinar técnica de descontaminación de envases

Independiente del comportamiento del residuo, se realizaron las siguientes técnicas de descontaminación de envases; Triple lavado y lavado con aire comprimido.

El triple lavado es una técnica autorizada por la autoridad sanitaria para el tratamiento de envases que contuvieron plaguicidas. Por lo cual, se evaluó la efectividad del triple lavado para el tratamiento de envases que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos. Por otra parte, el lavado con aire comprimido surgió como una posible alternativa para el tratamiento de envases, ya que es una herramienta utilizada para la limpieza de piezas de las máquinas de la empresa Degesch de Chile, las cuales no se pueden limpiar con agua. De esta manera se utilizó dicha técnica y se evaluó la efectividad para el tratamiento de este tipo de envases. Para ello, se utilizaron los siguientes materiales, reactivos y soluciones.

2.3.1 Materiales utilizados

- Envases
- Cinta adhesiva Scotch
- Bomba Auer Forsafe FS-500
- Detia Detection Tubes Phosphine PH₃-0.1 (0.1-100 ppmv)
- Detia Detection Tubes Phosphine PH₃-50 (50-2000 ppmv)
- Equipo compresor de aire CompAir L22

2.3.2 Reactivos y soluciones

- Agua Potable
- Solución de H₂SO₄ (5%v/v) preparada a partir de H₂SO₄ 95-98% (Winkler, pa)
- Phostoxin® 57% p/p
- Magtoxin® 66% p/p

2.3.3 Técnica de Triple lavado

Se realizó una simulación del vaciado de envases en una fumigación, para poder realizar los procedimientos descritos a continuación, siendo todo el trabajo experimental realizado bajo campana.

Tal y como lo plantea la técnica de triple lavado, este se debe realizar de manera inmediata al desocupar el envase de plaguicida, por lo cual se realizó de esta manera dicha técnica

Se midió la cantidad de Fosfina que genera el residuo en el primer lavado debido a la probabilidad de autoignición y de toxicidad aguda que podría generar este al estar más activo. Para lograr lo anterior, se colocó aproximadamente 250 mL de agua para

lavar el envase, este se selló inmediatamente con cinta adhesiva logrando el cierre hermético del envase, permitiendo que la Fosfina se concentrara. El tiempo que se dejó concentrar la Fosfina fue del orden de segundos, ya que se buscaba conocer la concentración en ese momento.

Para la determinación de la concentración de Fosfina, se rompieron ambas puntas del tubo detector, montándolo a la bomba y rompiendo el embalaje hermético conseguido con la cinta adhesiva, luego se realizó una embolada (succión) que dura aproximadamente 10 segundos, en donde se aprecia un cambio de color de blanco a marrón, debido a la reacción de las sales de plata en el tubo detector. La figura 2, da cuenta de la determinación de concentración de Fosfina mediante el tubo detector.



Figura 2: Método de medición para cuantificar la Fosfina generada en el primer lavado

Posterior a esto, se realizó dos veces más el lavado con agua, finalizando con la técnica de triple lavado. Luego de esto, al envase se le agregó 50 mL de una solución de Ácido Sulfúrico 10% v/v para determinar si había quedado residuo activo que pudiera reaccionar. Se realizó el mismo método de medición para concentrar y medir la Fosfina, pero a diferencia de la etapa anterior, se dejó concentrar la Fosfina durante todo un día, de esta manera se pudo determinar la efectividad del triple lavado en este tipo de envases.

Se pueden realizar hasta 10 repeticiones de succión para muestras que no presentan un virado de color. La exactitud es de un $\pm 20\%$ de la marcación indicada.

2.3.4 Técnica de lavado con aire comprimido

Terminada la simulación de vaciado de envase, estos fueron llevados a la sección de la empresa donde se ubicaba el equipo de aire comprimido. Los envases fueron sometidos a un lavado con aire comprimido a 10 bar durante 10 segundos, luego se midió la cantidad de Fosfina generada por un posible residuo remanente en el envase. Esto se llevó a cabo realizando el mismo procedimiento detallado en la figura 2. Posterior a esto, se le agregó a los envases 50 mL de una solución de Ácido Sulfúrico 10% v/v para determinar si había quedado residuo activo que pudiera reaccionar. Al igual que en el apartado anterior, la Fosfina se dejó concentrar durante un día, determinando de esta manera la efectividad de la técnica de lavado con aire comprimido.

Los métodos de medición corresponden a los mismos que se utilizaron en el apartado anterior.

2.4 Determinar Sistema de Gestión REP para cumplir las disposiciones legales

El programa de manejo de envases vacíos se determinará en base a los resultados de los ensayos de los apartados anteriores, relacionados principalmente por la cantidad de residuo remanente y el porcentaje de Fosforo metálico activo que queda en los envases luego del tiempo de ventilación. Además, se considerarán los antecedentes internacionales con respecto al manejo de este tipo de envases y las disposiciones legales vigentes en Chile.

2.4.1 Sobre el cumplimiento de la ley REP

Con relación al cumplimiento de las disposiciones legales de la ley REP, se analizó si estas podrían ser eventualmente cumplidas a través de un sistema de gestión individual. Para esto, se realizó una solicitud de información por la Ley de transparencia al ministerio del medio ambiente (MMA) a través del sitio www.portaltransparencia.cl para conocer la lista de gestores autorizados. De esta manera Degesch de Chile podría contratar directamente a los gestores para la gestión de sus envases.

En relación con el cumplimiento de las disposiciones legales de la ley REP a través de un sistema de gestión colectivo, se analizó recopilando información relevante al programa de manejo propuesto por AFIPA en dos instancias, la primera comprendió una reunión entre AFIPA y la empresa Degesch de Chile y la segunda correspondió a una reunión personal con el Sr. Arming Clasing director del programa “Campo Limpio”. Se realizaron consultas puntuales acerca del rol de “Campo Limpio” en la REP, qué tipo de envases recibirían y gestores con los cuales tienen convenios para realizar reciclaje y costos de admisión al programa.

Por otra parte, se realizaron consultas relacionadas a personal del Departamento de Residuos y Riesgo Ambiental de la Seremi del Medio Ambiente de la región metropolitana, y empresas privadas como Hidronor S.A para complementar la información.

III RESULTADOS

3.1 Tipos de envases y sus características

Degesch de Chile comercializa plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, entre ellos Phostoxin® (Fosfuro de Aluminio) y Magtoxin® (Fosfuro de Magnesio). Estos son almacenados en distintos tipos de envases. El tipo y características de estos se detallan a continuación. En las siguientes figuras se presentan los envases en sus presentaciones comerciales.

3.1.1 Envases de plaguicidas Degesch.

RT-50: Envase primario de Aluminio al 99,5% contiene 50 unidades de tabletas fumigantes Phostoxin® en un volumen de 120 mL. También incluye una tapa de plástico de Polipropileno(PP). Este envase es importado desde la empresa alemana “Novelis”.



Figura 3: Envase RT-50

RT-333/ P-1660: Envase primario de Aluminio al 99,5% contiene 333 unidades de tabletas fumigantes o 1660 unidades de pellets fumigantes, estos pueden ser, en ambos casos, Phostoxin® o Magtoxin®. También incluye una tapa de PP. El volumen de este envase es de 1,14 L. Importado desde la empresa alemana “Novelis”.



Figura 4: Envase RT-333/P-1660

T-480: Envase secundario de hojalata, adentro contiene 16 tubos de Aluminio, cada uno contiene 30 tabletas fumigante Phostoxin®. Incluye 2 tapas de plástico exteriores y 16 tapas de plástico interiores. Los envases son adquiridos de la empresa chilena “Envases Águila”.



Figura 5: Envase T-480

RT-4000: Envase secundario de hojalata, contiene en su interior 8 bolsas de plastialuminio donde se almacenan 4000 pastillas de fumigante Phostoxin®. Adquirido de “Envases Águila”.



Figura 6: Envase RT-4000

Envase Placa Degesch: Envase secundario de hojalata, contiene 120 placas fumigantes contenidas en una bolsa de plástialuminio, las placas fumigantes no están en contacto directo con el envase debido a una membrana de papel permeable que cubre al producto. Este envase es adquirido de “Envases Aguilas” y las placas son importadas desde “Degesch Alemania”.



Figura 7: Envase Placa Degesch

En la siguiente tabla (tabla 3) se indica las características de los envases como residuo, dependiendo de su interacción con el producto (contacto directo).

Tabla 3: Envases como residuos peligrosos o no peligrosos

Residuo Peligroso	Residuo No Peligroso
Envase RT-50	Envase T-480
Envase RT-333	Envase RT-4000
Tubos T-480	Balde placa Degesch
Bolsas de RT-4000	Placas Degesch
Tapas RT y tubos T-480	Tapas T-480

En la tabla 4 se detalla la masa promedio de cada componente en los envases correspondientes.

Tabla 4: Masa de cada componente por tipo de envase

Envase	Aluminio (kg)	Hojalata (kg)	Plástico (kg)	Plastialuminio (kg)
RT-50	0,0282	-	0,0128	-
RT-333	0,0917	-	0,0128	-
T-480	0,0245	0,196	0,0353	-
RT-4000	-	1,75	-	0,016
Placas	-	3,96	-	0,032

3.1.2 Cantidades de envases y residuos puestos en el mercado

La tabla 5 detalla la cantidad de envases puestos en el mercado nacional durante los últimos dos años. Esto se determinó mediante la sumatoria de la venta a las distintas empresas y distribuidoras.

Tabla 5: Cantidad de envases vendidos en Chile durante los años 2016 y 2017

Envase	Unidades de envases 2016	Unidades de envases 2017
RT-50	2160	1560
RT-333	5388	6684
T-480	63	45
RT-4000	1147	1437
Placas	17569	17368

Luego de determinar la cantidad de cada envase puesto en el mercado, se puede calcular la cantidad de cada componente que es generado como residuo. En la tabla 6 se cuantifica los residuos generados por cada envase.

Tabla 6: Componente generado como residuo por cada envase

Año	Envase	Aluminio (kg)	Hojalata (kg)	Plástico (kg)	Plastialuminio (kg)
2016	<i>RT-50</i>	60,91	-	27,65	-
	<i>RT-333</i>	494,08	-	68,97	-
	<i>T-480</i>	1,54	12,35	2,22	-
	<i>RT-4000</i>	-	2007,25	-	146,82
	<i>Placas</i>	-	579,78	-	562,21

2017	<i>RT-50</i>	43,99	-	19,97	-
	<i>RT-333</i>	612,92	-	85,56	-
	<i>T-480</i>	1,10	8,82	1,59	-
	<i>RT-4000</i>	-	2514,75	-	183,94
	<i>Placas</i>	-	573,14	-	555,78
Total 16/17		1214,54	5696,09	205,95	1448,74

De la tabla 6 se puede observar que existe una gran cantidad de residuos de distinto tipo, específicamente los envases en sí mismos y sus diferentes componentes.

Durante los años 2016 y 2017 se generaron en el mercado nacional 1,21 toneladas de Aluminio, 57 toneladas de hojalata, 0,21 toneladas de plástico y 1,4 toneladas de plástialuminio. Sin embargo, de estos envases solamente 1,21 toneladas de Aluminio, 205,95 kg de plástico y 330,76 kg de plástialuminio serían considerados estrictamente residuos peligrosos por estar en contacto directo con el residuo.

3.1.3 Manejo de envases por los clientes finales

En la tabla 7 se detalla las respuestas de la encuesta enviada a través de formularios Google por parte de las empresas PEC. Esta fue respondida por 4 de las 5 empresas encuestadas.

Tabla 7: Respuestas de la encuesta dirigida a las empresas pertenecientes al programa PEC

Nombre Empresa	¿Qué hace con los envases vacíos de Degesch?	Sugerencias para la gestión de envases
<i>Sinplagas</i>	Se acumulan en bodega	Deberíamos poder devolverlos al proveedor al momento de recibir los despachos.
<i>Plagastop</i>	Se acumulan en bodega	Sin sugerencias.
<i>Fumaule</i>	Se utilizan para dejar residuos y después realizar su traslado a bodega en Curicó	Una buena opción sería que Degesch hiciera el retiro de los envases, y quizá optar por reutilizar algunos de ellos.
<i>Fumipar S. A</i>	Se acumulan en bodega	Entregarlas a su proveedor para su disposición final.
<i>Agrofumig</i>	-	-

De acuerdo a las respuestas de la encuesta por las diversas empresas, se puede confirmar la problemática existente sobre el manejo de los envases vacíos que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, ya que, según la encuesta, estos terminan acumulándose en las bodegas de cada empresa, independiente si están o no en contacto directo. Además, la empresa *Fumaule* indicó que los envases se ocupan para transportar los residuos hasta sus bodegas, por lo cual, los envases que no son considerados residuos peligrosos pasarían a serlo ya que han sido contaminados con residuos del plaguicida, teniendo que ser dispuestos como tal de acuerdo con lo que indica el reglamento de residuos peligrosos.

Al no haber antecedentes sobre algún tipo de manejo por parte de las empresas fumigadoras, la acción de acumular envases podría extrapolarse a todas las empresas que ocupen este tipo de plaguicidas. Sumado a lo anterior, si no hay fiscalización, algunos envases podrían estar teniendo algún destino inapropiado. Por lo tanto, con estos antecedentes más la información generada en el apartado anterior, se puede establecer que existe una gran cantidad de residuos que no están teniendo un manejo adecuado.

3.2 Determinación del comportamiento del residuo en función del tiempo de ventilación

3.2.1 Ensayos previos

En relación con este apartado, se determinó qué envases podrían ser estudiados. En base a lo anterior, se pudo establecer lo siguiente.

- Los envases RT-333 tienen el mismo formato que el envase P-1660 y el residuo posee las mismas características en ambos envases, por lo cual, sólo se realizaron ensayos con el residuo generado en los envases RT-333
- En el caso de los envases RT-4000, baldes de placas, placas y T-480 al no estar en contacto directo con el producto no se realizaron ensayos con dichos envases.
- En el caso de las bolsas de RT-4000 no se realizaron ensayos debido a la difícil manera de cuantificar la cantidad de residuo, esto se debe a que la variación de la masa de la bolsa RT-4000 es más grande que la masa del residuo, siendo imposible determinar con exactitud la masa de este, sin embargo, se hizo un ensayo cualitativo de la cantidad de residuo en el envase, tal y como se detalla

en el apartado 3.2.1.3.

- En el caso de los tubos internos del envase T-480, Degesch decidió retirarlos del mercado porque su venta era insignificante, por lo cual no se realizaron ensayos con estos envases.

Con relación a la cantidad de residuo en los envases, las siguientes imágenes establecen una evidencia relevante.

3.2.1.1 *Envase RT-333*

En las siguientes imágenes, se puede observar la cantidad de residuo que queda después de realizar una fumigación.

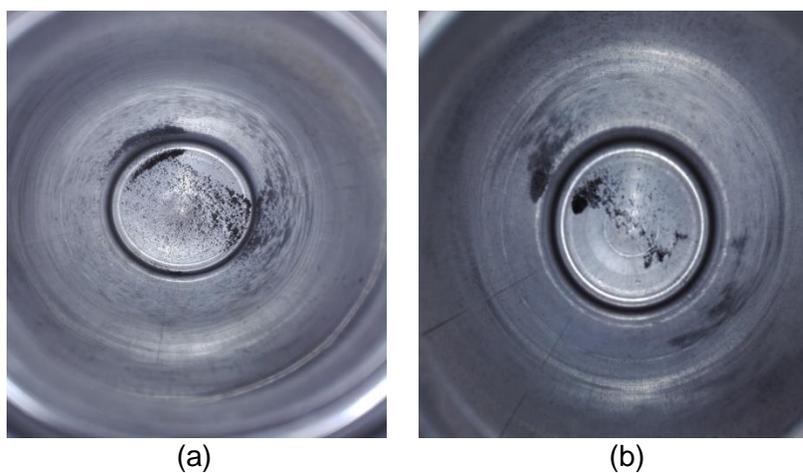


Figura 8: Residuo de Magtoxin® (a) y Phostoxin® (b) en envase RT-333

Por otra parte, en cuanto a la posibilidad de retirar el residuo, la figura 9 da cuenta de cómo parte del residuo queda adherido a las paredes.



Figura 9: Partículas de residuo adheridas a las paredes del envase

Por lo tanto, el residuo no se puede retirar en su totalidad, ya que al sacudir el envase el residuo tiende a quedarse atrapado en las curvaturas internas y en las paredes del envase. Sin embargo, al realizar un trabajo exhaustivo se puede retirar gran parte del residuo del fondo del envase. En relación con esto, la recomendación fue realizar todos los análisis con una cantidad de residuo promedio determinado por el término de la fumigación, ya que en la práctica los fumigadores se preocupan de retirar solamente las pastillas y no el residuo (conocen la cantidad de pastillas que necesitan para fumigar las distintas plagas). De esta manera, se puede analizar el residuo remanente que queda en el fondo del envase y entender su comportamiento, obviando las partículas de residuo adheridas a las paredes y a las curvaturas internas del envase.

3.2.1.2 Envase RT-50

En el caso del envase RT-50, la figura 10 muestra que los residuos remanentes en el envase se encuentran tanto al fondo como adheridos a las paredes del envase, sin embargo, a simple vista se puede observar que es menor la cantidad en comparación con el envase RT-333.



Figura 10: Residuo de Phostoxin® en envase RT-50

3.2.1.3 Bolsas de RT-4000

Con relación a las bolsas de RT-4000, en la figura 11 se puede percibir que el residuo se encuentra adherido a las paredes interiores de la bolsa.



Figura 11: Bolsa de RT-4000 recién abierta con residuo activo

Por otra parte, se puede observar que la bolsa queda expuesta totalmente a las condiciones ambientales.

3.2.2 Determinación de la cantidad de residuos posterior a una fumigación

La tabla 8 detalla los resultados obtenidos para la determinación de la cantidad de residuos después del término de la fumigación en los distintos envases.

3.2.2.1 Envases RT-333, RT-50

Tabla 8: Cantidad de residuo al término de la simulación de fumigación

Envase	Polvo AIP /RT-333 (g)	Polvo Mg ₃ P ₂ /RT-333 (g)	Polvo AIP/RT-50 (g)
1	0,0757	0,0842	0,00757
2	0,0645	0,0814	0,00535
3	0,0706	0,0552	0,00606
4	0,0700	0,0738	0,00667
\bar{x}	0,0702	0,0736	6,4x10⁻³

La cantidad de residuo que se masó para realizar la determinación de producto activo en función del tiempo de ventilación (punto **3.2.3**) consideró la masa promedió determinada por la tabla 8 para cada producto. Cabe destacar, que los envases RT-50 dejaron menos residuos que los de RT-333, principalmente por su diseño y su tamaño, es por esto que no se diferenció el manejo de este envase, sino que se aplicó el mismo método de los envases RT-333. En consecuencia, no se realizaron análisis con este tipo de envases.

3.2.3 Determinación producto activo en residuo del envase en función del tiempo de ventilación

Los resultados obtenidos por la metodología ocupada en el laboratorio de control de calidad de la empresa se presentan en las siguientes tablas. Los cálculos de los datos están detallados en el anexo 1.

Tabla 9: Producto activo en el residuo de Phostoxin® dentro del envase (1)

Días de ventilación	Horas de ventilación	NaOH 0,1N gastado mL	Cantidad de residuo (g)	%AIP activo residuo (1)
1	24	1,40	0,0484	5,21
2	48	1,00	0,0519	2,91
3	72	0,90	0,0598	2,81
5	120	0,80	0,0549	2,63
7	168	0,80	0,0586	2,54

- **pH blanco:** 3,52
- **Masa \bar{x} = 0,07 g; %AIP inicial:** 50,2
- **T(°C) promedio:** 18,82°C; **Humedad promedio (%HR):** 51,71

Tabla 10: Producto activo en el residuo de Phostoxin® dentro del envase (2)

Días de ventilación	Horas de ventilación	NaOH 0,1N gastado mL	Cantidad de residuo (g)	%AIP activo residuo (2)
1	24	1,7	0,0590	5,56
2	48	0,8	0,0518	2,98
3	72	0,8	0,0553	2,79
5	120	0,7	0,0523	2,58
7	168	0,7	0,0542	2,49

- **pH Blanco:**3,70
- **Masa \bar{x}** =0,07 g; **% AIP inicial:** 57,86
- **T(°C) promedio:** 23,2 °C; **Humedad promedio (%HR):** 53,14

Tabla 11: Producto activo en el residuo de Magtoxin® dentro del envase (1)

Días de ventilación	Horas de ventilación	NaOH 0,1N gastado mL	Cantidad de residuo (g)	%Mg ₃ P ₂ activo en el residuo (1)
1	24	0,3	0,0872	0,77
2	48	0,3	0,0882	0,76
3	72	0,2	0,0718	0,63
5	120	0,0	0,0720	0,0
7	168	0,0	0,0772	0,0

- **pH Blanco:**3,72
- **Masa \bar{x}** =0,073 g; **% Mg₃P₂ inicial:** 67,1

- **T(°C) promedio:** 18,8°C; **Humedad promedio (%HR):** 51,71

Tabla 12: Producto activo en el residuo de Magtoxin® dentro del envase (2)

Días de ventilación	Horas de ventilación	NaOH 0,1N gastado mL	Cantidad de residuo (g)	%Mg ₃ P ₂ activo en el residuo (2)
1	24	0,2	0,0702	0,64
2	48	0,1	0,0711	0,32
3	72	0	0,0831	0,0
5	120	0,1	0,0786	0,28
7	168	0	0,0754	0,0

- **pH Blanco:**3,58
- **Masa \bar{x}** =0,074 g; **% Mg₃P₂ inicial:** 67,1
- **T(°C) promedio:** 10,4°C; **Humedad promedio (%HR):** 71,1

La representación gráfica de los resultados obtenidos está basada en el promedio de los resultados para cada residuo, tal y como muestra la tabla 13.

Tabla 13: Porcentaje producto activo promedio en residuo de Phostoxin® y Magtoxin®

Días de ventilación	Horas de ventilación	%AIP activo residuo	%Mg ₃ P ₂ activo residuo
0	0	54,0	67,1
1	24	5,4	0,71
2	48	2,9	0,54
3	72	2,8	0,32
5	120	2,6	0,14
7	168	2,5	0,0

Con los datos generados en la tabla 13, se puede elaborar el gráfico presentado en la figura 12, el cual da cuenta del comportamiento del residuo en el envase en función del tiempo de ventilación.

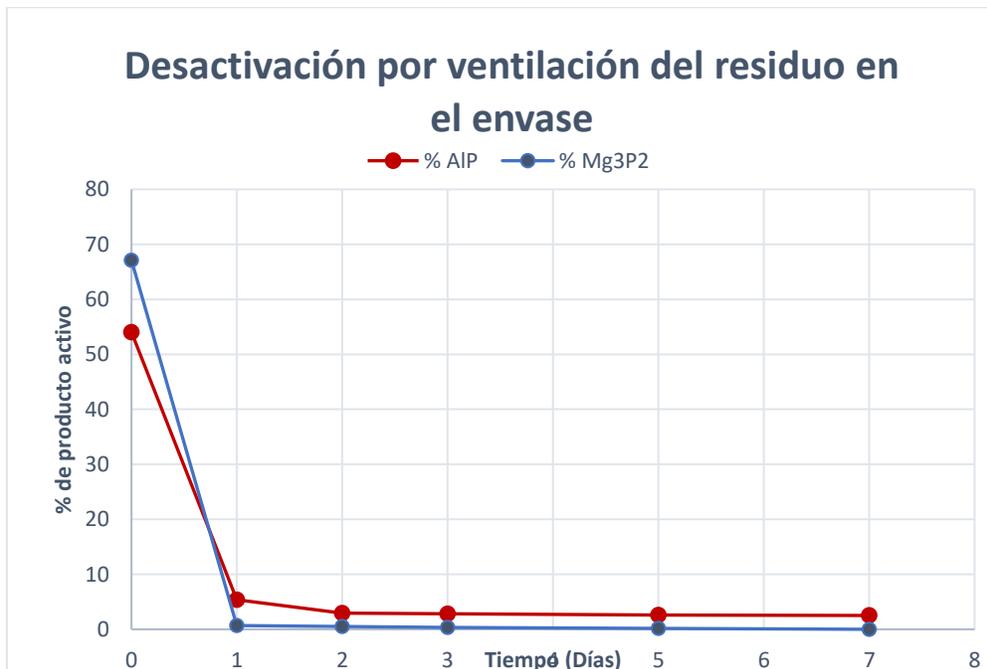


Figura 12: Gráfico de Porcentaje promedio de producto activo para cada residuo en función del tiempo de ventilación

Con relación al comportamiento de cada residuo, se puede observar que, en el caso del Fosforo de Magnesio, este reacciona más rápido que el Fosforo de Aluminio, ya que entre el día 5 y 7 se desactiva completamente. Además, se observó que el residuo de Fosforo de Aluminio no termina por reaccionar completamente quedando un 2,5% de Fosforo de Aluminio activo en el residuo al día 7.

Por otra parte, se pudo determinar la concentración máxima de Fosfina que podría generarse en distintos volúmenes de aire a los diferentes porcentajes de actividad del residuo. La tabla 14, da cuenta de la concentración de Fosfina que podría generarse dentro del envase (1,14 L) y la tabla 13 detalla la concentración que se podría generar en 1 m³ El cálculo de los datos se encuentra detallado en el anexo 2.

Tabla 14: Concentración de Fosfina posible a generar por el residuo dentro del envase (1,14 L)

Día	[PH ₃] en AIP (1) ppmv	[PH ₃] en AIP (2) ppmv	[PH ₃] en Mg ₃ P ₂ (1) ppmv	[PH ₃] en Mg ₃ P ₂ (2) ppmv
0 - 1	11421	13476	15090	14886
1 - 2	404	560	2	68
2 - 3	19	36	36	68
3 - 5	39	43	140	70
5 - 7	18	17	0	0
7	-	-	-	-

Tabla 15: Concentración de Fosfina posible a generar por el residuo en 1m³.

Día	[PH ₃] en AIP (1) ppmv	[PH ₃] en AIP (2) ppmv	[PH ₃] en Mg ₃ P ₂ (1) ppmv	[PH ₃] en Mg ₃ P ₂ (2) ppmv
0 - 1	13,02	15,36	17,20	16,97
1 - 2	0,46	0,64	0,002	0,039
2 - 3	0,02	0,04	0,040	0,039
3 - 5	0,04	0,05	0,160	0,040
5 - 7	0,02	0,02	0,000	0,000
7	-	-	-	-

3.2.4 Determinar técnica de descontaminación de envases

En relación con las distintas técnicas de descontaminación de envases, las tablas 16 y 17 detallan los resultados obtenidos al utilizar dichas técnicas.

Tabla 16: Técnicas de descontaminación de envases de Phostoxin®

% AIP activo	Inicio del triple lavado ppmv	Efectividad del triple lavado ppmv	Lavado con aire ppmv	Efectividad lavado con aire ppmv
55%	1300	70	<0,01	<0,01
55%	1350	100	<0,01	<0,01
55%	1200	70	<0,01	<0,01

Tabla 17: Técnicas de descontaminación de envases de Magtoxin®

% Mg ₃ P ₂ activo	Inicio del triple lavado ppmv	Efectividad del triple lavado ppmv	Lavado con aire ppmv	Efectividad Lavado con aire ppmv
67,1	2000	700	<0,01	<0,01
67,1	2000	400	<0,01	<0,01
67,1	2000	600	<0,01	<0,01

Es importante destacar que si no hay cambio de color en los tubos colorimétricos no asegura que no exista Fosfina, sino que, está por debajo del límite de detección (0,01 ppmv)

Las figuras 13 y 14 evidencian en las condiciones que quedan los envases luego de aplicar las distintas técnicas de descontaminación.



Figura 13: Envases sometidos a triple lavado. El envase (a) corresponde al envase húmedo después del lavado. El envase (b) corresponde al envase seco y limpiado después del triple lavado.



Figura 14: Envase sometido a la técnica de lavado con aire comprimido.

En relación con la información obtenida de las técnicas utilizadas, se puede indicar que el triple lavado, al contrario del lavado con aire comprimido, genera ciertas condiciones de riesgo debido a que sigue generando Fosfina. Además, el envase, a diferencia del lavado con aire comprimido, se ve deteriorado posterior al triple lavado.

3.2.5 Sistema de gestión para dar cumplimiento a la ley REP

3.2.5.1 *Propuesta de Sistema de Gestión Individual*

La solicitud de información *AW002T0000864* fue respondida por la oficina de atención ciudadana y archivo del MMA. Esta contenía información desglosada al mayor nivel posible con relación a los gestores REP inscritos en la plataforma RETC-REP.

Se adjuntaron los listados de gestores REP con indicación de los nombres y los productos prioritarios que manejan. (Anexo 3)

Sin embargo, a pesar de haber empresas autorizadas que gestionan envases de metal y plástico, no se maneja la información acerca de los costos asociado a los servicios de recolección y tratamiento. Además, según la ley REP un reglamento

específico establecerá los plazos, las condiciones y los requisitos para la autorización sanitaria de las labores de recolección y las instalaciones de recepción y almacenamiento de residuos, peligrosos y no peligrosos, de productos prioritarios, desarrolladas por un gestor autorizado y registrado acorde a la presente ley. En base a lo anterior, aún no existe ni la información ni los instrumentos suficientes para poder establecer un sistema de gestión individual.

3.2.5.2 ***Propuesta de sistema de gestión colectivo***

Según información brindada por la profesional Química Ambiental Katherine Díaz del área de Residuos y Riesgo Ambiental de la SEREMI del Medio Ambiente de la Región Metropolitana, indicó que aún no es posible hablar de cumplimiento en relación con los sistemas de gestión, dado que aún no se autoriza ninguno de ellos en el contexto de la Ley 20.920. Por otra parte, el decreto que establece metas de envases y embalajes aún no se encuentra aprobado y además no se ha reunido el comité operativo ampliado para el desarrollo de dicho decreto, del cual AFIPA es miembro según Resolución exenta N° 0179 (Anexo 4).

Según la reunión realizada entre Degesch de Chile y AFIPA, estos últimos afirmaron que durante el año 2017 mantuvieron reuniones con el MMA debido a que el programa “Campo Limpio” funciona como un sistema de gestión colectivo, el cual acopia, recolecta y valoriza los envases de plaguicida de distintos productores. Además, según el director del programa Sr. Armin Clasing, indicó que el programa Campo Limpio funcionará como un SGC en base al requerimiento de la ley 20.920.

Por otra parte, AFIPA aseguró que los envases de la empresa Degesch de Chile se podrían recibir por el programa “Campo limpio” independiente de no realizar el triple

lavado, ya que estos envases seguirían otro método para ser descontaminados. Además, afirmaron que los envases que ellos podrían recibir serían los envases de hojalata y Aluminio en conjunto con sus respectivas tapas, dejando fuera del programa a los envases de plastialuminio.

Según el director del programa Campo Limpio, los envases son recepcionados mediante centros de acopio establecidos y puntos de recepción móviles, luego de esto, los envases son transportados por un camión autorizado de AFIPA hacía su destino final, este destino final depende del tipo de material, sin embargo, “Campo Limpio” lo envía a la empresa DEGRAF, quienes funcionan como intermediario acopiando envases en las cantidades significativas para enviárselas a Gerdau Aza en caso de hojalata y a SONAMET en caso del Aluminio (en ambas empresas se realiza la fundición de dichos metales). Por otra parte, en el caso de los plásticos, estos son enviados a Cementos Polpaico S.A para realizar valorización energética, sustituyendo combustibles fósiles por combustibles obtenidos a partir de estos residuos bajo condiciones controladas.

La tabla 18 detalla los costos de admisión al programa “Campo Limpio” para la recepción, transporte y reciclaje de envases vacíos.

Tabla 18: Costos asociados al servicio de manejo de envases

Ítem	UF/kg
Costo Neto Contratista	0,04015
IVA (19%)	0,00763
Costo Total Programa	0,04778

El costo total del programa equivale a \$1347 por kilo de material gestionado, el

cual se pagaría semestralmente.

Con relación a la información manejada por Hidronor, no se obtuvo acceso a esta, ya que no se pudo concretar una reunión con el personal correspondiente.

IV DISCUSIÓN

4.1 Tipos, características, cantidad y manejo de envases de plaguicidas en el mercado nacional en los últimos años

Durante los últimos años, y en líneas generales, los envases de plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, al no tener un manejo adecuado, han generado una gran cantidad de residuos al terminar su vida útil.

Cabe destacar que solo una parte de estos envases son considerados residuos peligrosos, propiamente tal, por estar en contacto directo con el plaguicida. Debido a esto, es muy importante que los envases no contaminados con el producto no se utilicen para almacenar, desactivar, ni transportar residuos, ya que cualquier envase o producto que se contamine con un residuo peligroso, es considerado un residuo peligroso y tendrá que ser manejado como tal, de acuerdo con lo que establece el "D.S.148".

En relación con el manejo de los envases que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, la encuesta realizada a las empresas PEC representa un instrumento útil para identificar la situación actual, ya que se presumía un manejo no adecuado de dichos envases. Cabe señalar que al ser una encuesta enviada directamente por el departamento técnico-comercial de la empresa Degesch de Chile, tiene un alto nivel de confiabilidad, debido a las constantes capacitaciones realizadas por este departamento a las empresas PEC. No obstante, es relevante indicar que la encuesta al no estar validada, sólo indica una situación hipotética sobre el manejo de envases, por lo tanto, se trabajó con esta información teniendo en cuenta esta situación.

Con relación a la información generada a partir de la encuesta, se puede indicar que muchos de los envases son almacenados actualmente en las bodegas de las empresas fumigadoras. Esto es de importancia, ya que daría cuenta de que no se estaría cumpliendo la normativa vigente “D.S. 148”.

Según la empresa Degesch de Chile, los envases de plaguicidas actualmente son recibidos por Hidronor Chile S.A, no así sus residuos, ya que estos se dejaron de recibir en 2016. Por otra parte, también afirmaron que la empresa Geobarra comenzó a recibir los residuos de Fosfuros metálicos a finales del año 2017, hasta la actualidad. Sin embargo, destacan que los servicios de disposición no siempre son continuos y depende de la disponibilidad de estas empresas gestoras.

En relación a lo indicado anteriormente, las empresas fumigadoras podrían disponer sus residuos y sus envases cumpliendo la normativa “D.S. 148”. Sin embargo, han seguido acumulando los envases durante los últimos años. Las siguientes opciones corresponden a suposiciones de lo que podría haber ocurrido.

- **Desconocimiento del manejo de residuos:** Las empresas fumigadoras, al no poder realizar la disposición de sus residuos durante los años 2016/2017, consideraron que los envases no se podían disponer debido a que contienen residuos que no eran recibidos, procediendo a almacenar los envases.
- **Problemas con el servicio de las empresas gestoras:** Las empresas fumigadoras trataron de realizar la disposición de sus envases, sin embargo, al haber pocas empresas que gestionen este tipo de residuos, sumado al servicio interrumpido que pudo haberse generado, los envases comenzaron a acumularse en sus bodegas.

En relación con estos casos hipotéticos y según la encuesta realizada, los envases se siguen acumulando, a la fecha, aun teniendo opciones de disposición. Sin embargo, si las empresas gestoras no tienen disponibilidad, los envases comienzan a acumularse, generando una problemática para las empresas fumigadoras ante una eventual fiscalización de sus bodegas por parte de la autoridad sanitaria.

En líneas generales, la práctica de acumular envases durante los últimos años sin ningún tipo de manejo podría estar colapsado las bodegas, además de esto, se debe indicar que durante el presente año se ha seguido el mismo patrón, por lo cual, además de acumular los envases, se podría suponer un manejo de envases que no está siendo informado. Esto se puede relacionar con lo que indica el gerente de Hidronor (2012) quien plantea que los residuos no declarados, no existen y, en consecuencia, algunas empresas -a riesgo de recibir multas- evitan los costos de tratamiento, manejando de forma inadecuada estos residuos. Esto podría suceder debido a que manejar residuos peligrosos es mucho más costoso que manejar residuos no peligrosos.

Cabe destacar que de momento se ha hablado solamente de las empresas fumigadoras pertenecientes al programa PEC, sin embargo, existe otro conjunto de empresas, las cuales fumigan sus propios productos, y qué podrían estar teniendo los mismos problemas hipotéticos relacionados con los envases de plaguicidas a base de Fosfuros metálicos.

De acuerdo con la información disponible, es muy importante que no se realice un reciclaje informal de estos envases ya que el producto que contienen es altamente peligroso para la salud, más aún si la persona que los maneja carece de conocimientos al respecto, tal y como sucedió en Sevilla tras la muerte de una familia al realizar un

manejo inadecuado de envases a través de un reciclador no autorizado.

Por otra parte, es importante indicar que los envases considerados residuos no peligrosos, al no estar en contacto directo con el plaguicida podrían ser reciclados, siempre y cuando no hayan sido contaminados con estos residuos. Según Recemsa (2017) el Aluminio y la hojalata tienen un alto valor de venta como chatarra. A nivel industrial es una práctica recurrente debido al incentivo que genera, por lo cual, si se sabe diferenciar y no se contaminan estos envases, se podría recibir un incentivo con una actividad importante como lo es el reciclaje.

En relación con los párrafos anteriores, es importante saber diferenciar los residuos peligrosos de los no peligrosos y también evitar la contaminación de estos últimos, para que se pueda diferenciar su manejo.

4.2 Comportamiento del residuo en el envase

En relación con la cantidad de residuo utilizado en el punto **3.2.2** para determinar el porcentaje de producto activo en cada residuo, el criterio utilizado fue el de vaciar los envases sin hacer un mayor esfuerzo en retirar el residuo (sacudirlo), ya que no existe certeza de quien maneje eventualmente estos envases lo realice de esta manera.

Los resultados obtenidos mediante la desactivación del residuo por ventilación del envase guardan relación en proporción con lo que establece Degesch de Chile (2018), quien señala que Magtoxin® en comparación a Phostoxin®, es más reactivo. Debido a esto, genera una mayor cantidad de Fosfina en menor tiempo, dando como resultado que el porcentaje de producto activo en el residuo de Magtoxin® sea menor que en el de Phostoxin®. Por otra parte, también aseguran que el residuo de Phostoxin® contiene aproximadamente entre un 3% y un 4% de producto activo luego de la

fumigación, mientras que en el caso de Magtoxin® contienen un 0,1% de producto activo. Esto ocurre principalmente por el efecto de cubrimiento, el cual consiste en que las pastillas más expuestas al ambiente generan cenizas (Hidróxido de Aluminio) que cubren a las pastillas que no han sido desactivadas. Esto también se puede relacionar con los resultados obtenidos, ya que en el residuo de Phostoxin® entre el día 5 y 7 no ocurre una desactivación significativa, por lo cual se podría estar generando un efecto de cubrimiento a nivel de partículas, vale decir, las cenizas no dejan a las partículas activas interactuar con las condiciones de humedad dentro del envase. Esto también pudo ser lo que ocurrió en el caso de Magtoxin® que, en la repetición del ensayo, se registró un porcentaje de Fosforo de Magnesio activo en el residuo el día 5.

En relación con la experiencia internacional disponible, se tiene que en México y Reino Unido se utiliza la desactivación de residuos en los envases por ventilación, estos se dejan ventilar a lo menos 3 y 2 días respectivamente. Posterior a esto, son tapados y enviados a los gestores para realizar reciclaje en el caso de México y disposición final en el caso del Reino Unido. En relación con esta información, no sería pertinente realizar dicho manejo ya que los resultados obtenidos indican que durante esos días de ventilación el residuo aún no está desactivado por completo, debido a esto, se estaría enviando un envase con residuos activos a personas que podrían no estar capacitadas para manejarlos. En el peor de los escenarios podría causar toxicidad aguda ya sea por inhalación o por ingestión del residuo.

Por otra parte, de acuerdo con los resultados y el análisis relacionado con la concentración de Fosfina que podría generar el residuo en distintos volúmenes, se puede indicar que para quien maneja los envases es muy peligroso manipularlos cerca de la cara sin los elementos de protección personal, específicamente una máscara antigases,

ya que la concentración dentro del envase supera de forma significativa los límites establecidos por el "D.S. 594". Sin embargo, si la Fosfina se libera del envase en un volumen de aire mayor, su concentración disminuirá llegando a estar por debajo de las concentraciones establecidas por dicha normativa. Debido a esto, no se recomienda tapar los envases después de haber comenzado con el periodo de ventilación, ya que la Fosfina se concentraría. Lo más adecuado sería dejar los envases en un área ventilada y perforarlos tal y como lo establece el "D.S. 148" favoreciendo su ventilación.

4.2.1 Técnica de lavado para la descontaminación del envase

En base a las técnicas de lavado utilizadas, se puede indicar que estas guardan relación con la experiencia internacional disponible, ya que en EE. UU y Portugal se permite la realización del triple lavado. En este contexto es muy importante generar información técnica relacionada con el tratamiento de este tipo de envases para los consumidores, ya que Degesch de Chile al ser el distribuidor en Latinoamérica debe generar este tipo de información.

En cuanto a los resultados, principalmente se obtuvo que realizar el triple lavado genera, en el primer lavado, una gran cantidad de Fosfina la cual proviene de la reacción de hidrolisis del residuo. Posterior a esto, al terminar el procedimiento se observa que el residuo queda húmedo adherido al fondo del envase y solamente cierta cantidad del residuo es retirado por la acción del agua. Esto puede deberse a que uno de los componentes inertes del producto es parafina sólida la cual es adherida al Fosfuro metálico para que no libere Fosfina tan rápidamente, por ende, al ser una sustancia hidrofóbica, produce que el Fosfuro de Aluminio no reaccione en su totalidad con el agua, humedeciendo parte del producto y quedando adherido al envase. Luego de esto, se

continúa generando Fosfina debido a la cantidad de agua presente en el medio y los residuos adheridos al envase.

Cabe destacar que después de realizar el triple lavado, los envases quedan deteriorados y manchados, esto puede deberse a la presencia de carbamato de amonio, el cual, si no se ha liberado en forma de amoniaco y dióxido de carbono, puede solubilizarse en agua generando una solución alcalina y consiguiendo generar un efecto corrosivo en el envase.

Con relación a lo anterior, se puede afirmar que el triple lavado no es eficiente, ya que no cumple con su objetivo principal, vale decir, el envase no es descontaminado ni limpiado de manera eficaz, quedando con residuo activo adherido al envase y generando Fosfina en su interior. Además, el envase (deteriorado) podría excluirse de un posible reciclaje. Por otra parte, se puede indicar que también existen problemas técnicos relacionados, ya que el triple lavado está destinado a plaguicidas solubles en agua y a plaguicidas a base de solventes, además luego de realizar el triple lavado, la mezcla resultante entre el plaguicida y el agua se debe volver a utilizar para fumigar. Esto no se puede realizar con los plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, generándose un residuo industrial líquido peligroso, el cual deberá ser dispuesto como tal, generando costos asociados a disposición y traslado de dichos residuos.

En relación con el manejo posterior a la realización del triple lavado se puede establecer que no es recomendable realizar esta técnica debido a los siguientes riesgos probables:

- **Envase con triple lavado tapado y envasado:** Se genera un envase húmedo con restos de residuo activo lo que provoca la generación y concentración de

Fosfina dentro del envase, llegando a niveles peligrosos para la salud humana según los límites permisibles establecidos por el "D.S. 594". Por lo cual una persona que no conozca el comportamiento, la peligrosidad ni el manejo que debe tener este residuo podría poner en riesgo su salud. Por ejemplo, los gestores que realicen disposición final, o reciclaje dependiendo del programa de eliminación.

- **Envase con triple lavado perforado e inutilizado:** Al igual que en el punto anterior, se genera Fosfina dentro del envase, pero este al no ser tapado permite que la Fosfina, a medida que se vaya generando, se libere del envase. Además, si el envase es perforado varias veces aumenta el efecto de liberación. Sin embargo, si se acumulan muchos envases dentro de un centro de acopio, estos podrían impedir la liberación de Fosfina proporcionando una condición ideal para que esta se concentre, generando riesgos asociados.

Si bien se desconoce algún antecedente de incidente en los países que se realiza el triple lavado, siempre será mejor prevenir estas situaciones de riesgo.

Por otra parte, en relación con la técnica de lavado con aire comprimido se obtuvieron resultados bastante satisfactorios, principalmente porque se elimina todo el residuo presente en el envase, el cual es depositado en el tambor o bandeja para la realización del procedimiento de desactivación de residuos. Esta técnica dejó el envase absolutamente limpio y sin manchas, por lo cual tampoco se genera una disminución en la calidad del envase.

Cabe destacar que la Fosfina que se alcanzó a generar por la interacción del residuo con la humedad ambiental también es retirada con esta técnica, ya que no se

detectó Fosfina por los tubos colorimétricos, vale decir, la concentración de Fosfina fue menor a $0,01$ ppmv, lo cual es muy importante ya que los niveles de concentración de Fosfina en el envase no superan los límites permisibles establecidos por el "D.S. 594". El hecho de que esta técnica retire la Fosfina generada es un punto muy importante, ya que, dependiendo de la densidad del aire, la Fosfina podría quedarse dentro del envase. Por lo cual esta técnica es altamente efectiva en comparación con el triple lavado.

Sin embargo, se debe ser minucioso realizando esta técnica, ya que se podría generar una dispersión de partículas activas que podrían llegar a personal que no esté con los elementos de protección adecuados, poniendo en riesgo su salud.

En líneas generales se considera que el lavado con aire comprimido es una buena técnica si se realiza con los cuidados adecuados ya que no genera aceleradamente Fosfina y no deja ningún tipo de residuo dentro del envase. Además, es una técnica asequible para las empresas fumigadoras, ya que el costo asociado a la adquisición de estas herramientas no es tan elevado. En el mercado nacional, el costo de una máquina de aire comprimido depende principalmente para que se quiera utilizar, en este caso, ya que el objetivo es limpiar el envase eliminando un residuo que se puede caracterizar como polvo, el costo asociado a una máquina de aire comprimido no debería ser tan elevado, de hecho, las máquinas de aire comprimido portátiles que trabajan a la misma presión utilizada para la descontaminación de envases no superan los \$40.000. En relación con esto y según lo indicado por el director del programa "Campo Limpio", la disposición como residuo peligroso de los envases de plaguicidas por empresas gestoras oscila entre los 5€/kg y los 7€/kg, vale decir entre \$4000 y \$5000 aproximadamente por kilogramo de residuo gestionando, sin contar los costos asociados al transporte. Por lo tanto, el costo asociado a la adquisición de esta herramienta no es

tan elevado comparado con la eventual disposición de sus envases con un gestor de residuos peligroso a lo largo del tiempo. Además, según la empresa Degesch de Chile, varias empresas fumigadoras cuentan actualmente con este tipo de herramientas.

En este contexto también es pertinente hacer referencia a la accesibilidad a los productos a base de Fosfuros metálicos, ya que según la empresa Degesch de Chile en algunas instancias han recibido llamados de personas que han adquirido el producto realizando consultas sobre si se puede ocupar en plagas domiciliarias. Esto guarda relación con lo que indica Docampo (2014) quien plantea que los productos fumigantes de Fosfuro de Aluminio son de fácil acceso. Si bien en Chile estos productos son de venta especializada debido a su toxicidad, se desconoce a ciencia cierta la situación sobre la accesibilidad a este producto. Cabe destacar, que si no hay una fiscalización adecuada es posible que sucedan estas malas prácticas. Por lo tanto, es importante señalar que si hubiese personas que ocupan estos tipos de plaguicidas, estos deberían contactar a la autoridad sanitaria y no realizar ningún tipo de método de descontaminación, ya que se puede inferir que no conocen las medidas de seguridad relacionadas con el producto, ni tampoco poseen los elementos de protección personal adecuados para el manejo de residuos ni de envases. Sin embargo, en el caso de que las personas que adquieran estos productos tengan conocimientos relacionados con el uso y manejo de plaguicidas, como lo son los “Aplicadores de Plaguicidas de uso Agrícola” Degesch de Chile a través de sus campañas de capacitación, realizará entrega de folletos y capacitará a los vendedores de los centros de distribución de insumos agrícolas, de manera de que estos “Aplicadores de Plaguicidas” sean informados y estén en conocimiento de la gestión de envases a través de la campaña “Campo Limpio”.

Finalmente, y en relación con la información disponible, se discrepa con la

utilización de triple lavado para los envases que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, tal y como lo plantean México, UK y España. Por lo tanto, es necesario generar un método que incluyan técnicas alternativas para la descontaminación de este tipo de envase.

Por esto, se propone un método el cual se integra un periodo de ventilación de los envases y la técnica de lavado con aire comprimido, los cuales según los resultados demostraron ser bastante eficientes. A continuación, se detalla la propuesta de método descontaminación y su procedimiento para que los envases que contuvieron plaguicida a base de Fosfuro metálico puedan ser integrarlos a un programa de manejo.

Propuesta de Método de descontaminación de envases que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos.

- Destapar envases, retirar la mayor cantidad de residuo posible, estos se deben sacudir vigorosamente en distintas direcciones, apuntando la boca del envase hacía abajo tratando de vaciar todo el contenido en la bandeja de residuos, la cual posteriormente es dispuesta como residuo peligroso a través un gestor autorizado. Esto se debe realizar ya que el porcentaje de Fosfuro activo depende principalmente de la cantidad de residuo y el efecto de cubrimiento, por lo tanto, al haber menos residuo dentro del envase disminuirá el porcentaje Fosfuro metálico activo, es por esto que es importante sacudir vigorosamente los envases, con el fin de que este quede con la menor cantidad de residuo posible, disminuyendo de esta manera las condiciones de riesgo asociadas.
- Luego los envases deben ser inutilizados mediante perforación tal y como lo plantea el "D.S. 148", favoreciendo su ventilación

- Los envases y tapas deberán ser ventilados por un periodo de a lo menos 7 días en un área ventilada y protegida de las condiciones ambientales.
- Luego de terminar el periodo de ventilación, los envases pueden quedar con una pequeña cantidad de residuo caracterizado por su bajo porcentaje de producto activo, por lo cual estos pueden ser sometidos a un lavado con aire comprimido, tratando de vaciar el contenido en la bandeja de residuos.

Finalmente, los envases se podrán enviar a los puntos de acopio o ser dispuestos en los centros de recepción móvil del programa “Campo Limpio”.

Cabe destacar que este método debe ser comunicado a la autoridad sanitaria, realizar capacitaciones a los generadores de envases y definir los procedimientos del método propuesto. En este contexto, la empresa Degesch de Chile realizará capacitaciones a las distintas empresas estableciendo como realizar este método de descontaminación.

4.3 Cumplimiento de las disposiciones legales

En líneas generales, se puede indicar que actualmente no hay información suficiente con relación a las disposiciones legales de la ley REP, ya que aún no se encuentran en vigencia los decretos supremos respectivos. No obstante, se puede trabajar con puntos importantes de la ley, generando avances relevantes de cara a la entrada en vigor de dichos reglamentos.

En primer lugar, se deben dividir los envases en categoría de peligrosos y no peligrosos. Con esto, los envases considerados no peligrosos podrían seguir un manejo por los consumidores industriales, los cuales podrían reutilizarlos bajo su conveniencia o reciclarlos para generar un incentivo mediante la venta como chatarra a un gestor

autorizado de envases metálicos (siempre informando al MMA la gestión realizada para la cuantificación de los envases reciclados). En base a esto y según la ley REP, se podría dar cumplimiento a la gestión de envases de residuos no peligrosos sin necesidad de formar un sistema de gestión. Esto es posible hacerlo siempre y cuando los envases no hayan sido contaminados con residuos.

Por otra parte, en el caso de los envases considerados residuos peligrosos que están en contacto directo con el producto, es posible someterlos al método integrado de ventilación y lavado con aire comprimido, el cual se realiza en seco y no representa un mayor riesgo para la salud de las personas. Posterior a esto, los envases podrían ser integrados al programa de AFIPA “Campo Limpio” para una gestión adecuada de los envases, siendo destinado a reciclaje.

En cuanto a costos, este será asumido por los consumidores. Para esto, la empresa cobrará un impuesto a los clientes para la gestión de los envases, el cual según la ley REP debe ser transparentado y estar disponible para los clientes. Según Degesch de Chile, el precio de sus productos variaría en una cantidad menor para el consumidor comparado con la disposición de los envases como residuos peligrosos que ellos deben realizar. Esto genera un menor costo para los consumidores, ya que no deben pagar los costos asociados a transporte y manejo de envases como residuos peligrosos. Además, mediante la campaña del programa “Campo Limpio” los agricultores se ahorran los costos de traslado y tratamiento de sus envases a los destinos finales, ya que se deshacen de ellos fácilmente y sin costo, esto debido a que la campaña cuenta para su ejecución con aporte financiero y logístico de AFIPA.

En base a los párrafos anteriores, se puede indicar que, integrar los envases a

un programa de manejo genera ciertos beneficios, entre estos se encuentran los siguientes

- **Cumplimiento de la normativa vigente:** Se estaría dando cumplimiento al reglamento sobre residuos peligrosos “D.S. 148”. Por otra parte, si es pertinente y así lo establecieran los reglamentos respectivos, se estaría cumpliendo con puntos importantes de la ley 20.920 que establece el marco para la gestión de residuos y la responsabilidad extendida del productor. Además, se incentiva el cumplimiento de la normativa evitando multas y mal manejo de los envases por parte de los clientes.
- **Bodegas desocupadas:** Se estaría realizando una buena gestión en relación con la acumulación de envases en la bodega de los clientes, generando mejores condiciones laborales y previniendo riesgos asociados a los envases que contienen en Fosfuros metálicos.
- **Beneficios ambientales:** Con la campaña “Campo Limpio” se generan beneficios a nivel medio ambiental principalmente por el hecho que los materiales son destinados a reciclaje, vale decir, son reincorporados a la cadena de producción como materia prima, por lo cual se evita la disposición final, disminuyendo de esta manera la presión sobre los rellenos sanitarios. También se disminuyen las emisiones de CO₂ y se genera un ahorro de energía debido al reciclaje. También se ayuda con la conservación de los recursos naturales al no ocupar materia prima sino reciclada. Por otra parte, se disminuye la cantidad de emisiones relacionadas al transporte de residuos peligrosos, ya que no se realiza un retiro individual a la sede de cada empresa fumigadora, sino que el retiro se realiza a los centros de acopio.

Sin perjuicio de los beneficios generados por integrar los envases a un programa de manejo, se debe destacar que este estudio consideraba todos los envases que contuvieron plaguicidas a base de Fosfuros metálicos, sin embargo, durante el desarrollo del estudio se dio cuenta que no era factible realizar ensayos con envases de bolsas y que sólo se podrían realizar con los envases rígidos. En relación con esto, el alcance de este estudio estuvo determinado por la forma y composición de los envases, sumado a esto, el programa “Campo Limpio” no considera las bolsas. Esto puede deberse a que no trabaja con gestores que obtengan beneficios de estos residuos, por ende, no los recibe. Por otra parte, los tubos de los envases T-480 al ser pequeños y quedar con residuo también fueron difíciles de someterlos a ensayos, debido a esto, en conjunto con la empresa Degesch de Chile se determinó retirar del mercado este tipo de envases, ya que su venta no era significativa y al final generaba más residuos que el beneficio del producto, lo anterior guarda relación con el ecodiseño, ya que el residuo de envase en vez de ser gestionado no se genera.

En relación con el párrafo anterior, se recomienda estudiar el caso de las bolsas, para que puedan ser recicladas y no dispuestas como residuo peligroso, ya que estas pueden exponerse de manera total a las condiciones medioambientales, desactivando eventualmente todo el residuo. También se recomienda al programa Campo Limpio generar un vínculo con algún gestor que realice tratamiento a este tipo de envases para que puedan ser recibidos, tal y como el programa “Campo Limpio” en México que gestiona todos los tipos de envases Degesch.

V CONCLUSIONES

En relación con el estudio realizado, el principal objetivo correspondió a generar una propuesta de método de descontaminación para los envases que contuvieron plaguicida a base de Fosfuros metálicos, para luego dar posibilidad de integrarlos a un programa de manejo y así cumplir con la normativa vigente. En base a lo anterior, se puede indicar que se logra el objetivo principal. Sin embargo, con respecto a la totalidad de los objetivos específicos, se puede indicar que no se cumplieron completamente ya que, algunos envases quedarían fuera del programa de manejo de envases vacíos.

Sin embargo, la idea de realizar estudio sobre los envases y distintas técnicas surgió de la posible disposición inadecuada de envases a través de reciclaje informal, botados a la basura o siendo acumulados en bodegas. Lo anterior, en un inicio, se pensó solamente con los envases de Aluminio y hojalata ya que son los más cotizados en chatarrerías. Sin embargo, durante el estudio se encontró con que había más envases que podían ser estudiados. Con relación a lo anterior se puede indicar que se logró una parte significativa de los objetivos.

Por otra parte, las dificultades más relevantes del estudio se encuentran ligadas con el acceso a información, específicamente a información privada de empresas que tenían antecedentes importantes y relacionados con el estudio, sin embargo, en algunas oportunidades fue imposible acceder a dicha información. Por otro lado, es muy importante considerar a las personas que utilizan estos plaguicidas para fumigar de manera autónoma, ya que estos al no tener una relación directa con la empresa Degesch de Chile podrían carecer de los conocimientos relacionados con la gestión de envases,

es por esto que la empresa a través de sus campañas de capacitación logrará comunicar la información necesaria relacionada con la gestión de envases a través de la campaña “Campo Limpio”.

En relación con el estudio realizado, se espera que este pueda ser de ayuda para empresas y consumidores que tengan las dudas relacionadas con la gestión de envases, no solamente con Fosfuros metálicos, sino que también con otro tipo de residuos que no puedan ser tratados con agua para la descontaminación del envase.

Por otra parte, gestionar los envases a través del programa de manejo de envases vacíos “Campo Limpio” representa una buena opción, debido a que el manejo de envases como residuo peligroso está condicionado por la disponibilidad de las empresas gestoras. Por lo tanto, se agregaría una opción más para poder manejar los envases, evitando la acumulación de los envases en bodegas.

Finalmente, lo más relevante a destacar sobre este estudio es que se genera un beneficio para las personas y para el medio ambiente, ya que se evitan riesgos relacionados con la peligrosidad del producto, y se le da un mejor manejo a los residuos evitando su disposición final como basura o como residuo peligroso, destinándolo a reciclaje, el cual es muy relevante debido a que se ahorra energía, materias primas y materiales utilizados en procesos industriales y se disminuye la presión sobre los rellenos sanitarios. Todo esto guarda relación con el principal objetivo de la ley REP, el cual está relacionado con evitar la eliminación de residuos, protegiendo la salud de las personas y el medio ambiente.

VI REFERENCIAS

Asociación Chilena de Seguridad (ACHS). (2016). *Higiene Industrial, Cámaras de Fumigación*. Santiago. Recuperado el 30 de Junio de 2018, de <http://www.achs.cl/portal/Empresas/DocumentosMinsal>.

Asociación Nacional de Fabricantes e Importadores de Productos Fitosanitarios Agrícolas. (AFIPA). (2014). *Manejo de envases vacíos*. Recuperado el 06 de Julio de 2018, de Afipa: <http://www.afipa.cl/web1/index.php/2014-11-16-14-33-25/manejo-de-envases-vacios>.

Agrosiembra. (2011). *Nombres comerciales*. Recuperado el 2 de Junio de 2018, de Fosfuro de aluminio: http://www.agrosiembra.com/nc=FOSFURO_DE_ALUMINIO-168

Alavanja, M. (2009). Pesticides Use and Exposure Extensive Worldwide. *Rev Environ Health*, 303-309. Recuperado el 25 de Marzo de 2018, de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2946087/>

Allevato, Hugo (2001). Reciclaje de envases de agroquímicos. Aspectos tecnológicos. Plan de acción San Pablo 2000. REMAR.

Camara Chilena Norteamericana de Comercio (AMCHAM Chile). (2012). Gestión de Residuos en Chile. *Business Chile*, 1-2. Recuperado el 14 de Julio de 2018, de <https://www.amchamchile.cl/2012/07/gestion-de-residuos-en-chile/>

ANASAC. (2013). *Manejo de agroquímicos, clasificación y características*. ANASAC CONTROL, Santiago. Recuperado el 22 de Marzo de 2018, de <http://www.anasaccontrol.cl/website/wp-content/uploads/2013/06/Plaguicidas.pdf>

Arredondo, F., Hurtado, M. P., & Castañeda, Y. (2011). Intoxicación por Fosfina en el personal sanitario. *Gaceta Médica de México*, 4, 147-350. Recuperado el 30 de Junio de 2018

Asela, M., Suarez, S., & Palacio, D. (2014). Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 372-387. Recuperado el Marzo 27 de 2018.

British Pest Control Association (BPCA). (2014). *Code of Best Practice Pesticide Waste Environment Agency*. Recuperado el 04 de Julio de 2018, de <https://bpca.org.uk/write/MediaUploads/Documents/Codes%20of%20Best%20Practice/COBP-Pesticide-Waste-Version-1-2014.pdf>

.Brokering Abogados. (2014). *Gestión de residuos*. Recuperado el 03 de Julio de 2018, de Brokering Abogados: <https://www.brokering.cl/gestion-de-residuos/>

Comité Estatal de Sanidad Vegetal de Querétaro (CESAVEQ). (2012). *Plan de manejo y recolección de envases vacíos de agroquímicos*. Tecnico , Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria , Comite estatal de sanidad vegetal de Querétaro, A.C. , Querétaro. Recuperado el 04 de Julio de 2018, de <http://www.cesaveq.org.mx/cesa3/page/dctos/inocuidad/plamrevp.pdf>

Decreto Supremo 148. (D.S. 148) Aprueba Reglamento Sanitario Sobre Manejo de Residuos Peligrosos: Santiago. Ministerio de Salud, 2004, *Publicada en el Diario Oficial: 16 de junio de 2004*.

Decreto Supremo 594. (D.S. 594) Aprueba Reglamento Sanitario Sobre Condiciones Sanitarias y Ambientales Básicas en los Lugares de Trabajo: Santiago. Ministerio de Salud, 2000, *Publicada en el Diario Oficial: 29 de abril de 2000*.

Degesch. (2018). *Seguridad y Eficiencia*. Bogotá. Recuperado el 25 de Julio de 2018, de http://www.ridssso.com/documentos/muro/1868_1486508633_589a5259a2232.pdf

Degesch America Inc. (2018). *Recycling Summary* . Recuperado el 04 de Julio de 03, de Degesch America Inc: <https://www.degeschamerica.com/community/recycling-summary/>

Degesch de Chile. (2012). *Manual de uso Phostoxin Tableta*. Degesch de Chile Ltda, Santiago. Recuperado el Junio de 2018, de <http://www.degesch.cl/php/medios/pdf/Manual%20de%20Aplicacion%20Phostoxin%20Tableta.pdf>

Degesch de Chile. (2018). *Phostoxin, Magtoxin y Tiras*. Santiago. Recuperado el 15 de Julio de 2018, de http://www.degesch.cl/php/medios/pdf/Triptico_Fosfinas.pdf

Degesch de México. (2015). *Medidas de Seguridad* . Recuperado el 04 de Julio de 2018,

de AMOCALI : <http://degeschmexico.com/medidas-de-seguridad/amocali/>

Department for Environment, Food & Rural Affairs. (2011). *Plant Protection Product Regulations*. United Kingdom : The Stationery Office Limited. Recuperado el 04 de Julio de 2018, de http://www.legislation.gov.uk/uksi/2011/2131/pdfs/uksi_20112131_en.pdf

Detia Degesch. (2012). *ficha de segurança de produto*. Tecnico, Lisboa. Recuperado el 04 de Julio de 2018, de http://www.liscampo.com/uploads/documentos/produtos/3bf_FDS_Phostoxin.pdf

Docampo, P. C., Spera, M., & Voitzuk, A. P. (2014). Serie de casos de intoxicación fatal por ingesta intencional de Fosforo de Aluminio. *Acta toxicológica argentina*. Recuperado el 30 de Junio de 2018, de http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-37432014000300004

Department of Pesticide Regulation (DPR). (2008). *Use Information and Monitoring Recommendations for the Pesticide Active Ingredient Phosphine*. Tecnico, Department of Pesticide Regulation, Environmental Protection Agency, California. Recuperado el 28 de Mayo de 2018, de https://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/tac/recomm/air_rpt_phosphine.pdf

Eco-Ingenieria (Eco-ing). (2017). *Asesoría para la Implementación de la Responsabilidad Extendida del Productor (REP) en Chile - Sector Envases y Embalajes*. Santiago. Recuperado el 25 de Agosto de 2018, de <http://rechile.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2017/10/Envases-y-Embalajes.pdf>

EFEVerde. (2014). Envases Fitosanitarios . *Los tapones de Envases de Fitosanitarios son muy Peligrosos por Contener Restos*. (R. EFEVerde, Ed.) Madrid, España. Obtenido de <http://sigfito.es/wp-content/uploads/2014/07/Los-tapones-de-envases-d...pdf>

El Vergel. (2012). *Agroquímicos*. Recuperado el 20 de Marzo de 2018, Obtenido de: www.agrovergel.com/agroquimicos.html

Environmental Protection Agency (EPA). (2011). *Application for pesticide*. United States Environmental Protection, Quimica, seguridad y prevención de polución, Washington, D.C. Recuperado el 03 de Julio de 2018, de

https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/ppls/001015-00074-20110502.pdf

EPackaging. (2014). *Notas*. Recuperado el 08 de Julio de 2018, de Enfasis Packaging: <http://www.packaging.enfasis.com/notas/69468-senalan-5-beneficios-del-reciclaje-del-Aluminio>

Food and Agriculture Organization (FAO). (2008). *Directrices sobre opciones de manejo de envases vacíos de plaguicidas*. Roma. Recuperado el 20 de Abril de 2018 de http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/Containers08SP.pdf

Food and Agriculture Organization (FAO). (2016). *Data*. Recuperado el 22 de Marzo de 2018, de FAOSTAT: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP+>

Food and Agriculture Organization (FAO). (2017). *Reemplazo o reducción del uso de Bromuro de Metilo como medida fitosanitaria*. Roma. Recuperado el 5 de Mayo de 2018 de https://www.ippc.int/static/media/files/publication/es/2017/08/R_03_Es_2017-08-24_Combined.pdf

Fundación Para el Desarrollo Frutícola (FDF). (2008). *Validación para el Uso del Gas Fosfina (Fosfuro de Hidrógeno) en Especies Frutales como Alternativa a la Utilización del Bromuro de Metilo*. Santiago. Recuperado el 8 de Mayo de 2018 de http://www.fdf.cl/biblioteca/proyectos/02_entom_post_cosecha/fichas/vpug_gas_Fosfina.htm

Fernandez , E., Pedro, A., & Enrique, L. (2013). *Residuos Sólidos Agrícolas. Impactos Ambientales*. Almeria. Recuperado el 18 de Abril de 2018, de http://www.infoagro.com/hortalizas/residuos_Sólidos_agricolas.htm

Fluck, E. (1973). The chemistry of phosphine. *Fortschritte der Chemischen Forschung*, 35, 1–64.

Garfella Carsi. (2017). *Chatarra industrial*. Recuperado el 16 de Julio de 2018, de Garfella Carsi: Gestión de Residuos: <http://www.garfellacarsi.com/chatarra-industrial/>

Glindemann, D. (1996). Phosphine in the Lower Terrestrial Troposphere. *Naturwissenschaften*, 83, 131-133. Recuperado el 18 de Junio de 2018

Glindemann, D., Edwards, M., & Kuschik, P. (2003). Phosphine gas in the upper troposphere. *Atmospheric Environment*, 37, 2429–2433. Recuperado el 22 de Junio de 2018

González, V., Capote, M., & Rodríguez, D. (2001). Mortalidad por intoxicaciones agudas causadas por plaguicidas. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 39, 136-143. Recuperado el 27 de Marzo de 2018

International Programme on Chemical Safety (INCHEM). (1988). *Documents*. Recuperado el 26 de Mayo de 2018, de Phosphine and selected metal phosphides: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc73.htm#SubSectionNumber:2.1.1>

Ley 20.920. Establece Marco para la Gestión de Residuos, la Responsabilidad Extendida del Productor y Fomento al Reciclaje: *Santiago: Ministerio de medio ambiente, 2016 [Publicada en el Diario Oficial:1 de junio de 2016]*

Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA). (2018). *Prevención y Gestión de residuos*. Recuperado el 04 de Julio de 2018, de Responsabilidad Ampliada del productor: <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/responsabilidad-ampliada/>

Ministerio de Agricultura. Resolución Exenta N° 6129 *Cancela, Prohíbe y Restringe la Fabricación, Importación, Exportación, Distribución, Venta, Tenencia y Aplicación de Plaguicidas a Base de Bromuro de Metilo con contenido Inferior al 100% P/P*. *Santiago: Ministerio de Agricultura 2017 [Publicada en el Diario Oficial:19 de octubre de 2017]*.

Ministerio del Medio Ambiente (MMA). (2017). *Noticias*. Recuperado el 08 de Julio de 2018, de El ecodiseño será un factor clave para el éxito de la Ley de Reciclaje: <http://portal.mma.gob.cl/subsecretario-de-medio-ambiente-el-ecodisenio-sera-un-factor-clave-para-el-exito-de-la-ley-de-reciclaje/>

Nath, N., Bhattacharya, I., Tuck, A., Schlipalius, D., & Ebert, P. R. (2011). Mechanisms of Phosphine Toxicity. *Journal of Toxicology*, 9. Recuperado el 14 de Mayo de 2018

NCh 382: 2013; Norma Chilena 382 - Clasificación de Sustancias Peligrosas. Santiago: Diario Oficial de la República.

NCh 21067/2: 2016 Envases y embalajes y términos del medio ambiente

Organización Mundial de la Salud (OMS). (2010). *Guidelines on Public Health Pesticide Management Policy. Pesticide Evaluation Scheme*. Organización Mundial de la salud, Department of Control of Neglected Tropical Diseases, Geneva. Recuperado el 20 de Marzo de 2018, de http://www.who.int/whopes/resources/SEA_CD_214.pdf

The Register of Accredited Metallic Phosphide Standards in the United Kingdom (RAMPSUK). 2013. *The RAMPS-UK: Code of good practice*. BASIS RAMPS Limited, Derbyshire. Recuperado el 04 de Julio de 2018, de <http://www.ramps-uk.org/wp-content/uploads/2014/02/RAMPS-Code-of-Practice.pdf>

Recemsa. (2017). *Reciclaje en industria*. Recuperado el 16 de Julio de 2018, de: <https://www.elchatarrero.com/reciclaje-en-las-industrias/>

Reciclario. (2014). *Indice de materiales*. Recuperado el 08 de Julio de 2018, de Reciclario.com.ar: <http://reciclario.com.ar/indice/metales-y-aleaciones/hojalata/>

Rondon Toro, E., & Turcott Cervantes, D. E. (2017). Analisis Comparativo de la Responsabilidad Extendida del Productor en Mexico y Chile como Estrategia para Alcanzar la Economía Circular. *VII Simposio Iberoamericano en Ingeniería en Residuos*, (págs. 373-375). Santander. Recuperado el 04 de Julio de 2018

Terralia. (2009). *Agroquímicos de México*. Recuperado el 28 de Junio de 2018, de Terralia: https://www.terralia.com/agroquimicos_de_mexico/view_composition?book_id=3&composition_id=14217

United Phosphorus Inc (UPI). 2012. *Manual del aplicador para tabletas, gránulos y bolsas de gas de fumigante de Fosforo de Aluminio*. Montgomery. Recuperado el 28 de Abril de 2018, de http://www.upi-usa.com/media/WeevilCide_Manual_SPANISH.pdf

Valorfito. (2018). *Funcionamiento do sistema*. Recuperado el 04 de Julio de 2018, de Valorfito : <http://www.valorfito.com/funcionamentosistema.php>

ANEXOS

ANEXO 1

Determinación de porcentaje de producto activo en residuo de Phostoxin®

Las relaciones estequiométricas de los compuestos de las reacciones 1, 3 y 4, descritas en la metodología, se detallan en la siguiente ecuación.



En relación con la ecuación 3, se puede observar que la relación estequiométrica entre en NaOH y el AIP es de 3:1. Por lo tanto, si se considera la concentración molar y el volumen de NaOH utilizado en la titulación, se pueden obtener los moles de AIP mediante la siguiente ecuación.

$$\text{moles ALP} = C_{\text{NaOH}} \left(\frac{\text{mol NaOH}}{L_{\text{solución NaOH}}} \right) \cdot V_{\text{NaOH}} (L_{\text{solución NaOH}}) \cdot \frac{1 \text{ mol ALP}}{3 \text{ mol NaOH}} \text{ (Ecuación 9)}$$

Conociendo los moles de AIP se puede determinar su masa, multiplicándolos por su masa molar (57,95 g/mol):

$$\text{masa ALP (g)} = \text{moles ALP} * 57,95 \frac{\text{g ALP}}{\text{mol ALP}} \text{ (Ecuación 10)}$$

Luego, considerando que la ecuación de la concentración de porcentaje en masa corresponde a:

$$\text{porcentaje en masa de ALP} \left(\% \text{ALP} \frac{p}{p} \right) = \frac{\text{masa de ALP}}{\text{masa de muestra}} * 100 \text{ (Ecuación 11)}$$

Remplazando los datos de las ecuaciones 9 y 10 en la ecuación 11, y convirtiendo

los mililitros de solución de Hidróxido de sodio a litros, se obtiene una ecuación (ecuación (5)) integrada para los cálculos de concentración de AIP detallada en la sección de metodología.

$$\%AIP = \frac{V_{NaOH} (mL_{solución\ NaOH}) * \frac{1L}{1000mL} * C_{NaOH} (\frac{mol\ NaOH}{L\ NaOH}) * 57,95 \frac{g\ AIP}{mol\ AIP}}{\frac{3\ mol\ NaOH}{1\ mol\ AIP} * m\ muestra(g)} * 100$$

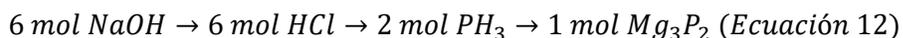
Ejemplo de cálculos para determinar las concentraciones de AIP en masa en producto Phostoxin®.

Muestra N°1

$$\%AIP = \frac{1,40 \times 10^{-3} L\ NaOH * 0,10 (\frac{mol\ NaOH}{L\ NaOH}) * 57,95 \frac{g\ AIP}{mol\ AIP}}{\frac{3\ mol\ NaOH}{1\ mol\ AIP} * 4,84 \times 10^{-2} g} * 100 = 5,21\%$$

Determinación de porcentaje de producto activo en residuo de Magtoxin®

Las relaciones estequiométricas de los compuestos de las reacciones 2, 3 y 4, descritas en la metodología, se detallan en la siguiente ecuación.



En relación con la ecuación 7, se puede observar que la relación estequiométrica entre en NaOH y el Mg_3P_2 es de 6:1. Por lo tanto, si se considera la concentración molar y el volumen de NaOH utilizado en la titulación, se pueden obtener los moles de Mg_3P_2 según la siguiente ecuación.

$$\text{moles } Mg_3P_2 = C_{NaOH} \left(\frac{\text{mol NaOH}}{L_{\text{solución NaOH}}} \right) \cdot V_{NaOH} (L_{\text{solución NaOH}}) \cdot \frac{1 \text{ mol } Mg_3P_2}{6 \text{ mol NaOH}} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Conociendo los moles de Mg_3P_2 se puede determinar su masa, multiplicándolos por su masa molar (134,86 g/mol):

$$\text{masa } Mg_3P_2 (g) = \text{moles } Mg_3P_2 * 134,86 \frac{g \text{ AlP}}{\text{mol AlP}} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Luego, considerando que la ecuación de la concentración de porcentaje en masa corresponde a:

$$\text{porcentaje en masa de } Mg_3P_2 \left(\%Mg_3P_2 \frac{p}{p} \right) = \frac{\text{masa de } Mg_3P_2}{\text{masa de muestra}} * 100 \quad (\text{Ecuación 15})$$

Remplazando los datos de las ecuaciones 13 y 14 en la ecuación 15, y convirtiendo los mililitros de solución de Hidróxido de Sodio a litros, se obtiene una ecuación (ecuación (2)) integrada para los cálculos de concentración de Mg_3P_2 detallada en la sección de metodología.

$$\%Mg_3P_2 = \frac{V_{NaOH} (mL_{\text{solución NaOH}}) * \frac{1L}{1000mL} * C_{NaOH} \left(\frac{\text{mol NaOH}}{L NaOH} \right) * 134,86 \frac{g Mg_3P_2}{\text{mol } Mg_3P_2}}{\frac{6 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } Mg_3P_2} * m \text{ muestra}(g)} * 100$$

Ejemplo de cálculos para determinar las concentraciones de Mg_3P_2 en masa en producto Magtoxin®.

Muestra N°1

$$\%Mg_3P_2 = \frac{3,00 \times 10^{-4} L NaOH * 0,10 \left(\frac{\text{mol NaOH}}{L NaOH} \right) * 134,86 \frac{g Mg_3P_2}{\text{mol } Mg_3P_2}}{\frac{6 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } Mg_3P_2} * 8,72 \times 10^{-2} g} * 100 = \mathbf{0,77\%}$$

ANEXO 2

Determinación de [PH₃] a partir de producto activo en los residuos de Phostoxin® y Magtoxin®

Al tratarse de gases, las unidades con que se trabaja son las partes por millón (ppmv), esta unidad se trabaja en volumen o en moles, por lo cual, un ppmv en moles es igual a los moles de determinado gas mezclado en un millón de moles de aire, o también un micromol de un gas en un mol de aire, tal y como se demuestra en la siguiente ecuación.

$$ppmv = \frac{\mu \text{ mol de gas}}{\text{mol de aire}} \text{ (Ecuación 16)}$$

Cabe destacar que la cantidad de volúmenes de aire se determina a partir de la ecuación de los gases ideales, quedando de la siguiente manera.

$$V_{\text{aire}} = \frac{n [\text{mol}] \cdot R \left[\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot T [\text{K}]}{P [\text{atm}]} \text{ (Ecuación 17)}$$

Donde:

- P: Presión atmosférica
- T: Temperatura ambiental
- R: Constante de los gases ideales
- n: mol de aire

Es importante mencionar que en estos cálculos se asume un comportamiento ideal y homogéneo del gas.

Ejemplo de cálculos para determinar la concentración de [PH₃] que generaría el residuo en distintos volúmenes de aire.

Muestra N°1

En el caso del residuo de Phostoxin® (1) el porcentaje inicial de AIP corresponde a 50,20%, luego al día 1 de ventilación, el porcentaje de AIP es de 5,21% y la masa del residuo 0,070 g, por lo tanto:

$$\% \text{ de AIP que reaccionó} = \% \text{ AIP inicial} - \% \text{ AIP final}$$

$$\% \text{ de AIP que reaccionó} = 50,20\% - 5,21\% = 44,99\%$$

Luego

$$\text{Producto activo de AIP} = \% \text{ AIP} \cdot g \text{ de residuo} = 44,99\% \cdot 0,070g$$

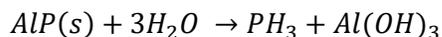
$$\text{Producto activo de AIP} = 3,149 \cdot 10^{-2}g$$

Luego de esto, se pueden calcular los moles de AIP en el volumen correspondiente, que en este caso es 1,14 L (Envase RT-333)

$$\text{moles de AIP} = \frac{3,149 \cdot 10^{-2}g}{57,95 g \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\text{moles de AIP} = 5,435 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

Si esto se relaciona con la ecuación 1, se puede observar que la relación estequiométrica entre en AIP y PH₃ es de 1:1.



Por lo tanto:

$$\text{moles de AlP} = \text{moles de PH}_3 = 5,435 \cdot 10^{-4} \text{ moles de PH}_3$$

$$\text{moles de PH}_3/L = 5,435 \cdot 10^{-4} \text{ moles de PH}_3/1,140L$$

$$= 4,767 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles de PH}_3}{L} (*)$$

Luego utilizando la ecuación 16, se puede determinar el volumen de aire para 1 mol de aire en condiciones ideales, quedando de la siguiente manera.

$$V_{\text{aire}} = \frac{n [\text{mol}] \cdot R \left[\frac{\text{atm} \cdot L}{\text{mol} \cdot K} \right] \cdot T [\text{K}]}{P [\text{atm}]} \quad (\text{Ecuación 18})$$

En el caso de esta muestra las variables numéricas de la anterior ecuación son las siguientes:

- P= 1 atm
- n: 1 mol de aire
- T= 18,82 °C = 291,97°K
- R= 0,082057 $\left[\frac{\text{atm} \cdot L}{\text{mol} \cdot K} \right]$

Luego

$$V_{\text{aire}} = \frac{1,00 [\text{mol}] \cdot 0,082057 \left[\frac{\text{atm} \cdot L}{\text{mol} \cdot K} \right] \cdot 291,97 [\text{K}]}{1,00 [\text{atm}]}$$

$$V_{\text{aire}} = 23,958 L (**)$$

Los ppmv de Fosfina generados dentro del envase (1,14L) se pueden determinar relacionando (*) y (**) de la siguiente manera.

$$4,767 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles de } PH_3}{L} \cdot \frac{23,958 L}{1 \text{ mol de aire}} \cdot \frac{1 \mu\text{mol de } PH_3}{1 \cdot 10^{-6} \text{ mol de } PH_3} = 11421 \text{ ppmv}$$

En el caso de que cambie el volumen de aire en el cual se quiere calcular la concentración, se realiza el mismo procedimiento. Por ejemplo, en 1m³ quedaría de la siguiente forma.

$$\text{moles de } PH_3/L = 5,435 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } PH_3/1000L = 5,435 \cdot 10^{-7} \text{ mol de } PH_3/L$$

Luego la concentración en ppmv quedaría

$$5,435 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles de } PH_3}{L} \cdot \frac{23,958 L}{1 \text{ mol de aire}} \cdot \frac{1 \mu\text{mol de } PH_3}{1 \cdot 10^{-6} \text{ mol de } PH_3} = 13,02 \text{ ppmv}$$

ANEXO 3

Listados de gestores REP con indicación de los nombres y los productos prioritarios que manejan.

Nombre Gestor de Residuos	Producto Prioritario	Categoría
RECICLAJE CICLOVERDE LTDA	Envases y embalajes	Cartón
RECICLAJE CICLOVERDE LTDA	Envases y embalajes	Metales
RECICLAJE CICLOVERDE LTDA	Envases y embalajes	Papel
RECICLAJE CICLOVERDE LTDA	Envases y embalajes	Plásticos
IMPRIMAX LTDA	Envases y embalajes	Plásticos
BODEGA DE ENVASES DE VIDRIO Y PLANTA DE RECICLADO	Envases y embalajes	Vidrio
FROMM CHILE SA	Envases y embalajes	Plásticos
SOCMETAL LTDA	Baterías	Baterías de plomo
QUÍMICA INDUSTRIAL FUTUROIL SA	Aceites lubricantes	Aceites de motor
CEMENTOS BIO BIO CENTRO SA PLANTA ANTOFAGASTA	Aceites lubricantes	Aceites de motor
RECICLAJES CARRILLO Y CONTRERAS LTDA	Envases y embalajes	Metales
RECICLAJES CARRILLO Y CONTRERAS LTDA	Envases y embalajes	Plásticos
RECAUCHAJES ATLAS LTDA	Neumáticos	Agrícola/Forestal/Industrial
BODEGA VALPARAISO	Aceites lubricantes	Aceites de motor
BODEGA VALPARAISO	Aceites lubricantes	Otros Aceites
BODEGA POLIETILENO	Envases y embalajes	Plásticos
ECOCLEANER	Envases y embalajes	Plásticos
RECYCLA CHILE SA	Aparatos eléctricos y electrónicos	Grandes aparatos
RECYCLA CHILE SA	Aparatos eléctricos y electrónicos	Pequeños aparatos
RECYCLA CHILE SA	Pilas	Pilas Estándar
PTH CORONEL	Aceites lubricantes	Aceites de motor
RESIMART	Aceites lubricantes	Aceites de motor
GREENWALK LTDA	Diarios, revistas y periódicos	-
GREENWALK LTDA	Envases y embalajes	Cartón
GREENWALK LTDA	Envases y embalajes	Plásticos
INDUSTRIA PROCESADORA DE PLASTICOS LIMITADA	Envases y embalajes	Plásticos

ANEXO 4.

Resolución exenta N° 0179 para la designación de integrantes del comité operativo ampliado: Evidencia que AFIPA es miembro del comité operativo ampliado para el desarrollo del decreto que establecerá metas sobre envases y embalajes.

REPÚBLICA DE CHILE
MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE
SUBSECRETARÍA DEL MEDIO AMBIENTE



DESIGNA INTEGRANTES DEL COMITÉ OPERATIVO AMPLIADO QUE PARTICIPARÁ EN LA ELABORACIÓN DEL DECRETO SUPREMO QUE ESTABLECE METAS DE RECOLECCIÓN Y VALORIZACIÓN Y OTRAS OBLIGACIONES ASOCIADAS DE ENVASES Y EMBALAJES, Y REGULA UN SISTEMA DE DEPÓSITO Y REEMBOLSO DE ENVASES DE BEBIDAS RETORNABLES DE UN SOLO USO

RESOLUCIÓN EXENTA N° 0179

SANTIAGO, 09 MAR 2018

RESUELVO:

1.- DESIGNÁSE a los siguientes postulantes como integrantes del COMITÉ OPERATIVO AMPLIADO QUE PARTICIPARÁ EN LA ELABORACIÓN DEL DECRETO SUPREMO QUE ESTABLECE METAS DE RECOLECCIÓN Y VALORIZACIÓN Y OTRAS OBLIGACIONES ASOCIADAS DE ENVASES Y EMBALAJES, Y REGULA UN SISTEMA DE DEPÓSITO Y REEMBOLSO DE ENVASES DE BEBIDAS RETORNABLES DE UN SOLO USO:

Doña María Elvira Lermenda Fuchslocher, cédula de identidad N°: 9.111.723-1, como representante titular de los productores de productos envasados y embalados; y doña Francisca Gebauer Millas, cédula de identidad N°: 13.269.854-6, como suplente. Ambas fueron postuladas por la Asociación Nacional de Fabricantes e Importadores de Productos Fitosanitarios Agrícolas (AFIPA A.G.).