
Microbicidas en la fabricación del papel y su impacto ecológico

“Alternativas para Tratamiento de
Efluentes Líquidos e Aéreos”

San Pablo - Mayo 97



Ensayos de toxicidad

Concepto :

Procedimientos en los cuales se utilizan las respuestas de los organismos acuáticos ensayados para detectar o medir la presencia, o los efectos, de una o más sustancias, desechos o factores ambientales, solos o en combinación.

Necesidad :

Evaluar los efectos potenciales de las sustancias tóxicas sobre los organismos acuáticos.

Utilidad de los ensayos de toxicidad

- efecto de los factores ambientales (pH y temperatura) sobre la toxicidad de los desechos.
- toxicidad de los desechos sobre los organismos incluidos en los ensayos.
- sensibilidad relativa de los organismos acuáticos a un efluente o a una sustancia tóxica.
- verificación de la efectividad de los tratamientos de los desechos.
- cumplimiento con los estándares de la calidad del agua, con los requerimientos para los efluentes y con los permisos para la descarga de los mismos.

Terminología

Toxicidad : efecto adverso causado al organismo utilizado en el ensayo por los tóxicos.

Toxicidad aguda : - efecto letal o de otro tipo.
- a corto plazo.

Toxicidad crónica : - efectos relacionados a cambios en el crecimiento, reproducción, etc.
- a largo plazo.

Terminología

Concentración letal (LC) : concentración del tóxico la cual produce la muerte del organismo.

Normalmente se reporta el valor de LC-50 : concentración en mg/l que causa la muerte del 50 % de los organismos expuestos en un tiempo específico de observación, por ejemplo a las 96 horas.

A mayor valor de LC-50, menor es la toxicidad.

Terminología

Concentración efectiva (EC) : concentración del tóxico la cual afecta a una respuesta específica del organismo, tal como la respiración o el movimiento.

Normalmente se reporta el valor de EC-50 : concentración en mg/l que causa una respuesta específica del 50 % de los organismos expuestos en un tiempo determinado de observación, por ejemplo a las 48 horas.

A mayor valor de EC-50, menor es la toxicidad.

Métodos estándares

- Test de toxicidad aguda con Daphnia Similis.
- Test de toxicidad crónica con Ceriodaphnia.
- Test con Daphnia Magna.
- Test con Trucha Arcoiris.
- Microtox.

Requerimientos para un microbicida

Desde el punto de vista ecológico :

- * libre de solventes orgánicos tóxicos.
- * alto LC-50 (EC-50).
- * sin influencia sobre las plantas biológicas de efluentes.
- * fácilmente degradable.
- * rápidamente degradable.
- * subproductos de degradación no tóxicos.
- * sin aporte de AOX.

Ecotoxicidad y bases activas

Parámetros de evaluación del riesgo ambiental relativo a un producto :

- * toxicidad aguda, crónica.
- * velocidad de degradación.
- * potencial de bioacumulación.

Toxicidad : LC-50

<u>Base activa</u>	<u>LC-50, 48 h, mg/l</u> <u>Daphnia Magna</u>	<u>LC-50, 96 h, mg/l</u> <u>Fathead Minnows</u>
3 % ISOTIA	5.00	4.00
20 % DBNPA	5.80	5.00
50 % GLUTA	4.20	6.00
12 % ADBAC	0.49	
10 % MBTC		1.30
10 % DDGH	0.30	
2 % DITIOL	7.40	9.20

Degradación : DT-50

<u>Base activa</u>	<u>Vida media, días</u>					
	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>pH</u> <u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
BRONO	e		e		60	
ISOTIA		e		e		e
DBNPA	87	67		2.6		0.05
GLUTA		508		102		46
DITIOL	e	54	12	0.2		0.01
TCMTB		e		e	32	3.5

e : estable



Bioacumulación

<u>Base activa</u>	<u>Riesgo potencial</u>	
	<u>Bajo</u>	<u>Alto</u>
BRONO	X	
ISOTIA	X	
DBNPA	X	
GLUTA	X	
DITIOL	X	
TCMTB		X

Ejemplo I de evaluación ecotoxicológica

Máquina papelera :

- papel base.
- 100 % fibra virgen.
- pH agua blanca : 6.8 - 7.2.
- tratamiento : Daracide 7814 (fibra) / Daracide 7819 (agua).

Resultado : toxicidad aguda del efluente de la máquina :

EC-50, Daphnia Similis, 48 horas : > 100 %.

Conclusión : tratamiento no ecotóxico.

Ejemplo II de evaluación ecotoxicológica

Máquina papelera :

- papel para impresión y escritura.
- 100 % fibra virgen.
- pH agua blanca : 7.0 - 7.5.
- muestras evaluadas :
 - * efluente de la máquina.
 - * efluente de la máquina + residual Daracide 7816 (Ditiol).
- ensayos : toxicidad aguda y crónica.

Ejemplo II de evaluación ecotoxicológica

Resultados :

- toxicidad aguda, EC-50, Daphnia Similis, 48 horas :
 - * efluente : > 100 %.
 - * efluente + D-7816 : > 100 %.
- toxicidad crónica, VC, Ceriodaphnia, 7 días :
 - * efluente : 3.2 %.
 - * efluente + D-7816 : 32 %.

Conclusión : tratamiento potencialmente no ecotóxico.

Ejemplo III de evaluación ecotoxicológica

Máquina papelera :

- cartulina.
- 100 % fibra virgen.
- pH agua blanca : 4.4 - 4.6.
- muestras evaluadas :
 - * efluente de la máquina sin microbidas en línea.
 - * efluente de la máquina con microbidas en línea.
- ensayos : toxicidad aguda.

Ejemplo III de evaluación ecotoxicológica

Resultados : toxicidad aguda, EC-50, Daphnia Similis, 48 h :

* efluente sin microbidas : 0.32 %.

* efluente con microbidas : 0.21 %.

Conclusión :

- el efluente en si mismo y sin microbidas fue ecotóxico.
- los microbidas no causaron un impacto ecológico.

Ejemplo IV de evaluación ecotoxicológica

Planta productora de papel :

- descarga del efluente en forma directa a una planta de tratamiento.
- problemas en la unidad de lodos activados.
- sospecha de la toxicidad del efluente y específicamente del microbicida utilizado.
- muestras compuestas (24 h) evaluadas :
 - * efluente de la máquina sin el microbicida en línea.
 - * efluente de la máquina con el microbicida en línea.

Ejemplo IV de evaluación ecotoxicológica

Resultados iniciales :

- los valores de toxicidad relativa demostraron una ligera disminución de la misma cuando se suspendió el dosaje del microbicida.
- como dicho producto no pareció ser el más problemático, se utilizó el Microtox para detectar el componente tóxico del efluente.
- los diferentes aditivos aplicados en la máquina papelera fueron ensayados con el Microtox en las concentraciones utilizadas en la planta.

Ejemplo IV de evaluación ecotoxicológica

Resultados finales :

- solo el aditivo B mostró una alta toxicidad, EC-50 = 8 %, como para explicar el comportamiento del efluente.
- cuando la máquina papelera dejó de utilizar dicho aditivo, la toxicidad relativa del efluente disminuyó a un nivel relativamente bajo.
- el uso del Microtox permitió reducir significativamente los problemas en la planta de tratamiento.

Conclusión : el microbicida no causó un impacto ecológico.

Ejemplo V de evaluación ecotoxicológica

Ditiol : una base activa ideal.

- estudio de degradación biótica aeróbica.
- Ditiol marcado a pH = 8.2.

Resultados :

- vida media en solución estéril : 4.2 horas.
- vida media en solución no estéril : 0.4 horas.
- luego de 32 días, el 32 % se había transformado en CO₂.

Ejemplo V de evaluación ecotoxicológica

Conclusión :

- Ditiol se degrada por hidrólisis y aún más rápidamente en presencia de microorganismos.

- Ditiol se degrada a subproductos de muy baja incidencia ambiental.

Ejemplo VI de evaluación ecotoxicológica

Ditiol : una base activa ideal.

- estudio de fotólisis (luz solar, UV-V).
- pH = 5.0.

Resultados :

- tiempo de vida media : 8.5 minutos.
- control en la oscuridad : sin degradación.

Conclusión : Ditiol se degrada rápidamente debido a la luz.

Ejemplo VII de evaluación ecotoxicológica

Ditiol : una base activa ideal.

- planta en Escandinavia.
- producción de cartón.
- pH agua blanca : 4.9 - 5.1.
- temperatura agua blanca : 35 °C.
- pH efluente tratado : 5 - 6.
- dosaje producto a base de Ditiol : 29 Kg/Día.

Ejemplo VII de evaluación ecotoxicológica

- muestras analizadas para detectar Ditiol :
 - * agua blanca.
 - * efluente tratado.
 - * aire alrededor del extremo húmedo de la máquina.

- límites de detección :
 - * líquido : 4.0 - 4.5 ppb.
 - * aire : 0.002 - 0.003 mg/m³.

Ejemplo VII de evaluación ecotoxicológica

Resultados :

- efluente tratado : detección negativa.
- aire alrededor de la máquina : detección negativa.

Conclusión :

- Ditiol no produjo ningún impacto ecológico significativo ya que no hubo presencia del mismo en el efluente.
- Ditiol no provocó ninguna alteración en la seguridad de los trabajadores debido a su ausencia en el aire.

Situación y tendencias en Europa

Aprobación en países : ej. : Suecia, Finlandia, Holanda.

Esquema en Suecia :

- los microbicidas no pueden ser importados o manipulados sin la aprobación por parte del “Swedish National Chemicals Inspectorate” (Kemi).
- un microbicida puede ser solo aprobado si es aceptable desde el punto de vista de la protección a la salud humana, de la preservación ambiental y si se necesita para su uso.
- la aprobación dura 5 años.
- en 1994 solo había 11 bases activas aprobadas.

Situación y tendencias en Europa

Ecoetiquetado del papel :

- sistemas : * en los países nórdicos : Nordic Swan.
* en Alemania : Blue Angel.
- propósito : conceder la ecoetiqueta a aquellos papeles que presentan una fabricación y una composición más respetuosa con el medio ambiente.
- principio : auditoría para analizar las distintas fases en la fabricación de la celulosa y del papel, desde un punto de vista ambiental, hasta llegar al producto final.

Situación y tendencias en Europa

Ecoetiquetado del papel :

- función de la ecoetiqueta : indicar aquellos productos que causan un impacto ambiental reducido previniendo al usuario en situaciones de elección.
- productos : existe una lista no oficial. Un criterio para los microbicidas es que no deben bioacumularse.
- papeles incluidos :
 - * impresión y escritura.
 - * diario.
 - * reciclados.
 - * cartón.
 - * higiénicos.
 - * otros.



Situación y tendencias en Europa

Utilización de nuevas tecnologías :

- biodispersantes.
- enzimas.

Ventajas y beneficios :

- muy baja o nula toxicidad, preservando la seguridad operacional de los trabajadores.
- muy baja o nula ecotoxicidad, reduciendo o eliminando el impacto sobre el medio ambiente.

Situación y tendencias en U.S.

Regulación SARA :

“Superfund Amendments & Reauthorization Act”

Title III : “Emergency Planning and Community Right To Know”

Requiere el reporte anual de la presencia de productos químicos peligrosos por sobre los límites definidos en 40 CFR, Secciones 311 y 312.

Sección 313 : emisiones estimadas de algunos productos.

Sección 304 : reporte de derrames accidentales.

Situación y tendencias en U.S.

Regulación PROPOSITION 65 :

“California Safe Drinking Water & Toxic Enforcement Act”

El estado de California ha definido un número de regulaciones para reforzar dos principales partes del acto :

- * cualquier persona expuesta a una toxina reproductiva o a un carcinogénico debe estar enterada de la potencial exposición.
- * prohibición de descargar agentes carcinogénicos o toxinas reproductivas en fuentes de agua para beber.

Situación y tendencias en U.S.

Regulación EPA :

“Environmental Protection Agency”

- el rol de la EPA es proteger el medio ambiente.
- su actividad incluye el control del uso de los productos químicos, la protección de los usuarios de los pesticidas, como están estos registrados y como están etiquetados.
- la etiqueta de un contenedor de un producto químico es el documento más importante asociado al mismo. Es ilegal usar un pesticida para una aplicación no descrita en la etiqueta o utilizar el producto a niveles no permitidos en la misma.

Situación y tendencias en U.S.

Utilización de : tecnologías “no biocidas” o “no tóxicas”.

Ventajas y beneficios :

- menor toxicidad, reduciendo los riesgos en el transporte, manipulación y aplicación de los productos.
- menor ecotoxicidad, disminuyendo la incidencia ambiental.

Conclusión

Además de la efectividad y de exhibir una óptima relación costo/beneficios, es deseable que todo producto químico tenga una baja toxicidad y una reducida ecotoxicidad.

Lo primero asegurará un alto nivel de consideración hacia la salud y seguridad ocupacional de los operadores, promoviendo un ambiente de trabajo más seguro.

La rápida y fácil degradación a subproductos no tóxicos y el hecho de no bioacumularse, minimizará los potenciales efectos negativos de los productos hacia las plantas de efluentes, organismos acuáticos, seres humanos y medio ambiente en general.