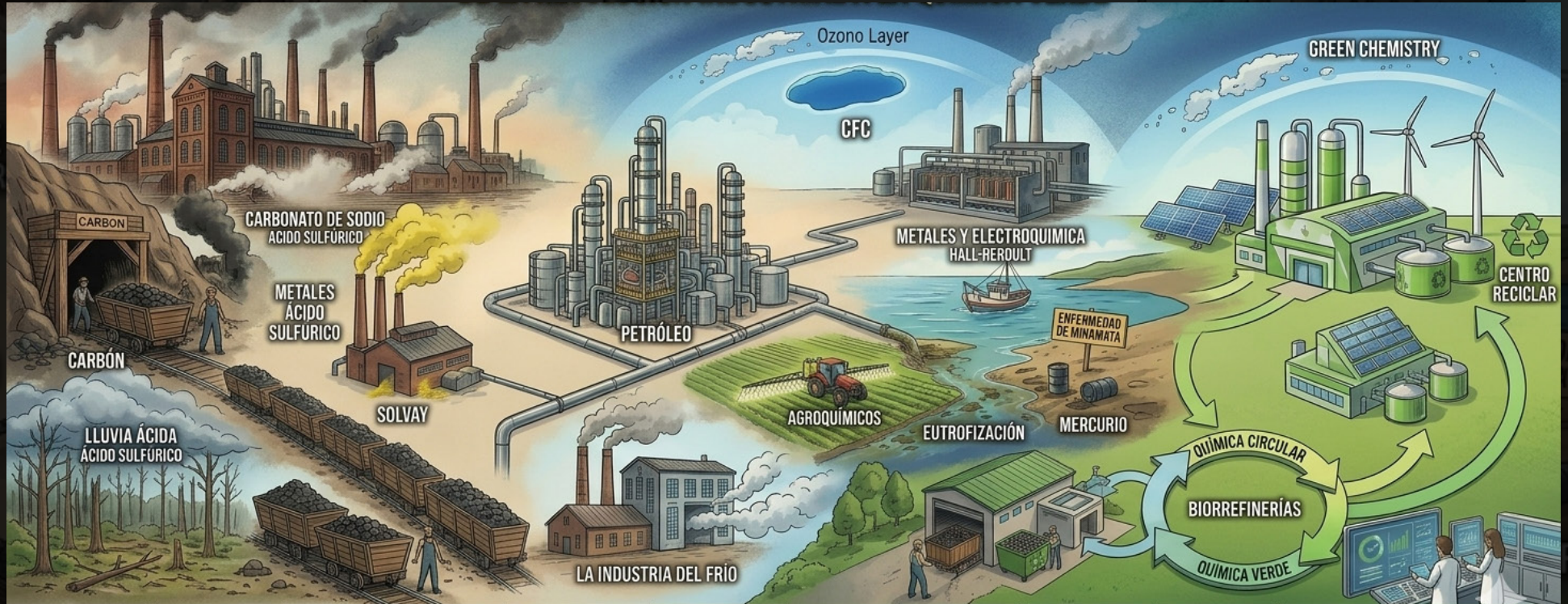


# HISTORIAS DE LAS INDUSTRIAS QUÍMICAS Y SU IMPACTO AMBIENTAL



**MIGUEL A. BLESA**

Escuela de Hábitat y Sostenibilidad  
Universidad Nacional de San Martín

## Portada

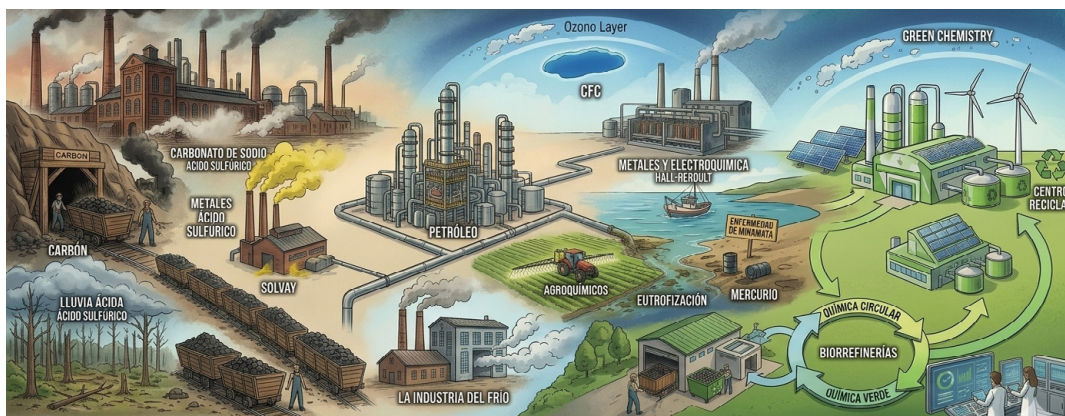
Esta imagen de portada es una narrativa visual que sintetiza la transición de la química desde una fuerza industrial puramente extractiva hacia un modelo de sostenibilidad, se divide en tres grandes eras conectadas por el impacto ambiental.

En el extremo izquierdo, la imagen nace en la “negra industria del carbón”. Se observa la entrada de una mina y los primeros complejos de producción de ácido sulfúrico y carbonato de sodio (Capítulo 4). El humo denso y los bosques de árboles secos representan visualmente el impacto de la lluvia ácida (Capítulo 3), estableciendo el punto de partida de la primera revolución industrial.

La zona central muestra el apogeo de la industria del siglo XX. Dominan las torres de fraccionamiento del petróleo y el despliegue de los agroquímicos en el campo. Se ilustra la dualidad del progreso: un tractor fertilizando la tierra, pero conectado visualmente a un ecosistema acuático que sufre eutrofización (Capítulo 7). En la costa, la referencia a la Enfermedad de Minamata y el mercurio (Capítulo 5) actúa como un recordatorio de las tragedias industriales que marcaron la historia. Sobre esta sección, el cielo muestra el daño a la capa de ozono por los CFC de la industria del frío (Capítulo 8).

Finalmente, el extremo derecho representa la “Era de las regulaciones” y el futuro. El paisaje cambia drásticamente hacia tonos verdes y cielos limpios. Aquí se visualizan las biorrefinerías, la química circular y la química verde (Capítulo 9). Paneles solares y turbinas eólicas alimentan procesos industriales limpios, mientras científicos monitorean métricas de desempeño ambiental en pantallas digitales.

Credito: generada con IA por Gabriel Gil





# HISTORIAS DE LAS INDUSTRIAS QUÍMICAS Y SU IMPACTO AMBIENTAL

**MIGUEL A. BLESA**

**Escuela de Hábitat y Sostenibilidad  
Universidad Nacional de San Martín**

**Miguel Angel Blesa** El autor es Doctor en Química de la Universidad Nacional de La Plata y es actualmente Director del Doctorado en Ciencia y Tecnología (Mención Química) de la Universidad Nacional de General San Martín. Es Investigador Emérito de la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde fue Gerente de Química y Coordinador de Actividades Ambientales. Fue Investigador Superior del CONICET, Secretario de Políticas y Planeamiento en Ciencia, Tecnología e Innovación (MIN-CyT) y Presidente de la Asociación Argentina para el Progreso de la Ciencia y de la Asociación Interciencia. Es Académico por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEFN) y por la Academia de Ciencias de Latinoamérica y es Académico Emérito por la Academia Nacional de Ciencias (Córdoba). Es autor, en colaboración, de varios libros, de cerca de 400 ponencias en reuniones científicas, y dirigió 22 tesis doctorales ya culminadas. Publicó alrededor de 180 artículos originales en revistas internacionales. Recibió el Premio TWAS de Química (2004), el Premio Integración del MERCOSUR (2006), y el Premio Houssay en Química (2023).



Blesa, Miguel Ángel

Historias de las industrias químicas y su impacto ambiental / Miguel Ángel Blesa. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, 2026.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga

ISBN 978-987-48617-8-8

1. Industria Química. 2. Impacto Ambiental. I. Título.

CDD 540

Ficha de catalogación

HISTORIAS DE LAS INDUSTRIAS QUÍMICAS Y SU IMPACTO AMBIENTAL

Miguel A. Blesa

Diseño: AAPC

Edición: AAPC

Maquetador: Gabriel Martín Gil

Editado en 2026 por



Prohibida su reproducción total o parcial sin citar la fuente

ISBN N° 978-987-48617-8-8

Queda hecho el depósito que marca la Ley 11.723

<https://www.aargentinapciencias.org/>

© 2026 ASOCIACIÓN ARGENTINA PARA EL PROGRESO DE LAS CIENCIAS

# ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>PRÓLOGO</b> .....   | <b>10</b> |
| <b>CAPÍTULO 1: UN POCO DE HISTORIA Y ALGUNAS PRECISIONES</b> .....               | <b>14</b> |
| <b>La primera revolución industrial</b> .....                                    | <b>14</b> |
| <b>La segunda revolución industrial</b> .....                                    | <b>18</b> |
| <b>La tercera revolución industrial</b> .....                                    | <b>19</b> |
| <b>La cuarta revolución industrial</b> .....                                     | <b>26</b> |
| <b>La industria química pesada</b> .....   | <b>27</b> |
| <b>La química fina y las especialidades químicas</b> .....                       | <b>30</b> |
| <b>Bibliografía</b> .....  | <b>31</b> |
| <b>CAPÍTULO 2: LA NEGRA INDUSTRIA DEL CARBÓN</b> .....                           | <b>33</b> |
| <b>Introducción</b> .....  | <b>33</b> |
| <b>Carbón mineral y carbón vegetal</b> .....                                     | <b>33</b> |
| <b>Historia del carbón (mineral)</b> .....                                       | <b>36</b> |
| <b>Historia ambiental de la minería del carbón</b> .....                         | <b>37</b> |
| <b>Explosiones, incendios, derrumbes y movimientos sísmicos</b> .....            | <b>38</b> |
| <b>Neumoconiosis por carbón</b> .....  | <b>43</b> |
| <b>El carbón en la actualidad: producción, usos y su impacto ambiental</b> ..... | <b>44</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| Producción y usos.....  | 44        |
| Impacto ambiental: las emisiones de dióxido de carbono .....                                  | 45        |
| La combustión incompleta del carbón .....   | 48        |
| La gasificación del carbón .....  | 48        |
| Los residuos sólidos de la quema de carbón.....   | 51        |
| Bibliografía .....  | 51        |
| <b>CAPÍTULO 3: LAS PRIMERAS INDUSTRIAS QUÍMICAS:<br/>EL AZUFRE Y EL ÁCIDO SULFÚRICO .....</b> | <b>53</b> |
| Historias del Azufre .....  | 53        |
| Ácido sulfúrico.....  | 57        |
| Historia de la producción de ácido sulfúrico .....  | 58        |
| Impacto ambiental del ácido sulfúrico.....  | 60        |
| Lluvia ácida.....   | 62        |
| Lixiviado ácido de colas de minería .....   | 63        |
| Evaluación global del impacto ambiental de la fabricación de ácido sulfúrico.....             | 64        |
| Bibliografía .....  | 65        |
| <b>CAPÍTULO 4: LAS PRIMERAS INDUSTRIAS QUÍMICAS: EL CARBONATO DE SODIO .....</b>              | <b>67</b> |
| El problema de la sosa a fines del siglo XVIII .....  | 68        |
| El vidrio.....  | 68        |
| El jabón .....  | 68        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Fuentes de sosa antes de la revolución industrial.....</b>                          | <b>70</b>  |
| <b>La convocatoria de la Academia Real de Ciencias de Francia .....</b>                | <b>73</b>  |
| <b>El proceso Leblanc.....</b>   | <b>74</b>  |
| <b>Carbonato de sodio por el proceso Solvay (soda Solvay) .....</b>                    | <b>78</b>  |
| <b>Nicolás Leblanc y Ernst Solvay, dos emprendedores con éxitos muy diversos .....</b> | <b>82</b>  |
| <b>Bibliografía .....</b>  | <b>86</b>  |
| <b>CAPÍTULO 5: LOS METALES Y LAS TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS .....</b>                 | <b>88</b>  |
| <b>Introducción.....</b>   | <b>88</b>  |
| <b>Mercurio .....</b>  | <b>90</b>  |
| <b>Los sombrereros locos.....</b>  | <b>96</b>  |
| <b>Intoxicación con fungicidas órganomercuriales en Iraq.....</b>                      | <b>97</b>  |
| <b>La enfermedad de Minamata.....</b>  | <b>97</b>  |
| <b>Oro .....</b>   | <b>100</b> |
| <b>Extracción de oro por amalgamación .....</b>  | <b>102</b> |
| <b>Extracción de oro con cianuro .....</b>   | <b>107</b> |
| <b>Plata .....</b>   | <b>109</b> |
| <b>Cobre.....</b>  | <b>112</b> |
| <b>Hierro .....</b>  | <b>118</b> |
| <b>Los procesos electroquímicos .....</b>  | <b>122</b> |
| <b>El proceso Hall-Hérault de obtención de aluminio .....</b>                          | <b>123</b> |

|   |            |
|---|------------|
| Refinado electrolítico del cobre .....                                      | 127        |
| El proceso cloro álcali .....   | 128        |
| Bibliografía .....  | 132        |
| <b>CAPÍTULO 6: LAS INDUSTRIAS PETROQUÍMICAS .....</b>                       | <b>134</b> |
| <b>Antes del petróleo. Los colorantes: púrpura, malva e índigo.....</b>     | <b>135</b> |
| <b>El petróleo y el gas natural.....</b>                                    | <b>140</b> |
| <b>Impacto ambiental de la extracción y distribución del petróleo .....</b> | <b>143</b> |
| <b>Historia ambiental de los combustibles para automotores .....</b>        | <b>146</b> |
| <b>La pesada historia del plomo .....</b>                                   | <b>147</b> |
| <b>Smog.....</b>  | <b>154</b> |
| <b>La quema de combustibles fósiles y el cambio climático.....</b>          | <b>157</b> |
| <b>Las industrias petroquímicas.....</b>                                    | <b>161</b> |
| <b>Los polímeros y los y los plásticos.....</b>                             | <b>167</b> |
| <b>Impacto ambiental de las industrias petroquímicas.....</b>               | <b>173</b> |
| <b>Accidentes industriales .....</b>  | <b>173</b> |
| <b>El destino ambiental de los plásticos.....</b>                           | <b>174</b> |
| <b>La isla de basura .....</b>  | <b>175</b> |
| <b>Bioplásticos y plásticos biodegradables.....</b>                         | <b>176</b> |
| <b>Bibliografía .....</b>   | <b>177</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>CAPÍTULO 7: LOS AGROQUÍMICOS.....</b>                         | <b>178</b> |
| <b>Introducción.....</b>   | <b>178</b> |
| <b>Historia de los fertilizantes.....</b>                        | <b>181</b> |
| El guano .....   | 181        |
| El salitre.....  | 182        |
| El aire como fuente de nitrógeno: fijación abiótica .....        | 185        |
| El aire como fuente de nitrógeno: fijación biomimética .....     | 192        |
| Los fosfatos .....   | 193        |
| <b>Impacto ambiental de los fertilizantes.....</b>               | <b>195</b> |
| Eutrofización.....   | 195        |
| Emisiones de gases de efecto invernadero .....                   | 195        |
| <b>Los otros agroquímicos: los insecticidas.....</b>             | <b>196</b> |
| Insecticidas organoclorados.....                                 | 200        |
| Insecticidas organofosforados: ésteres del ácido fosfórico ..... | 220        |
| Los carbamatos .....   | 226        |
| Piretrinas y piretroides.....                                    | 228        |
| <b>Los otros agroquímicos: los herbicidas .....</b>              | <b>234</b> |
| Auxinas.....   | 235        |
| Glifosato.....   | 240        |
| <b>Bibliografía .....</b>  | <b>242</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>CAPÍTULO 8: LA INDUSTRIA DEL FRÍO .....</b>  | <b>245</b> |
| <b>De la minería a la cosecha y de la cosecha a la fabricación de hielo .....</b>       | <b>245</b> |
| <b>Los comienzos de las tecnologías de enfriamiento .....</b>                           | <b>247</b> |
| <b>La búsqueda de refrigerantes.....</b>  | <b>248</b> |
| <b>Los clorofluorocarbonos (CFC) .....</b>  | <b>249</b> |
| <b>Los refrigerantes después del Protocolo de Montreal .....</b>                        | <b>256</b> |
| <b>La refrigeración a bajas temperaturas .....</b>                                      | <b>258</b> |
| <b>Bibliografía .....</b>   | <b>259</b> |
| <b>CAPÍTULO 9: LA ERA DE LAS REGULACIONES AMBIENTALES .....</b>                         | <b>260</b> |
| <b>El mundo después de la Segunda Guerra Mundial .....</b>                              | <b>260</b> |
| <b>Las décadas de las regulaciones y de convenios internacionales ambientales .....</b> | <b>263</b> |
| <b>Tendencias para una producción ambientalmente más amigable .....</b>                 | <b>265</b> |
| <b>Evaluación de ciclo de vida (Life cycle assessment, LCA).....</b>                    | <b>265</b> |
| <b>Química circular .....</b>   | <b>267</b> |
| <b>Biorrefinerías .....</b>   | <b>268</b> |
| <b>La adecuación de las industrias químicas: la Química Verde .....</b>                 | <b>269</b> |
| <b>Métricas de desempeño ambiental de procesos y productos.....</b>                     | <b>274</b> |
| <b>Bibliografía .....</b>   | <b>279</b> |

# Prólogo

Este libro presenta una descripción y análisis de los impactos ambientales que tuvieron y tienen las industrias químicas. Busca también mostrar que todas las innovaciones del pasado en química tuvieron su comienzo, su período de esplendor y su decadencia, para ser sustituidas por otras innovaciones. En esos cambios tecnológicos, especialmente en los más recientes, la respuesta ambiental a las perturbaciones causadas por las nuevas tecnologías tuvo un papel importante. La evolución de las tecnologías también estuvo marcada por cambios en las materias primas disponibles. Los emprendimientos químicos se nutrieron originariamente de productos naturales biológicos y de minerales fácilmente accesibles, para ir sustituyendo los primeros por el petróleo y el gas natural y por minerales de extracción más sofisticada. Desde fines del siglo XX se viene manifestando una clara tendencia a intentar reemplazar el petróleo y el gas con tecnologías basadas en el uso de productos renovables.

En realidad, todas las actividades humanas –hasta la respiración pausada durante el sueño- tienen un impacto sobre el ambiente. Los seres vivos toman elementos del ambiente –por ejemplo los alimentos que ingerimos y el aire que respiramos y devuelven al ambiente los desechos residuales, incluso el aire viciado que exhalamos. Pero el ambiente no es un receptáculo inerte de los desechos de los seres vivos, ya que tiene muchos mecanismos de respuesta a las perturbaciones que recibe. En general, los desechos de un ser vivo pueden ser alimento que permite prosperar a otros. Por ejemplo, cuando los organismos fotosintéticos comenzaron a volcar a la atmósfera su desecho –el oxígeno- la respuesta ambiental fue el desarrollo de organismos capaces de aprovechar ese oxígeno para su respiración.

Pero a diferencia de otros seres vivos, los humanos pueden impactar al ambiente no solo por sus funciones metabólicas, sino también por su capacidad de transformar la materia que lo rodea, por ejemplo en la fabricación de herramientas.<sup>1</sup> Tres décadas antes de Cristo, el romano Appius Claudius Caeco acuñó la expresión *homo faber* para describir la capacidad de los seres humanos de modificar su en-

1 Esta actividad también la desarrollan otras especies, pero de forma mucho más limitada. En algunos casos sin embargo el impacto ambiental puede ser importante, como por ejemplo lo es el impacto de los diques construidos por castores.

torno y de fabricar cosas. Dos milenios debieron pasar desde entonces para que esa capacidad se manifestara en dimensiones tales que pueden alterar irreversiblemente el funcionamiento del planeta.

En los capítulos que siguen describiré la evolución de las grandes industrias químicas y de su impacto ambiental. La humanidad, en su búsqueda de nuevos productos y servicios que alimenten un consumo cada vez mayor, ha ido perturbando el ambiente, primero en forma local, después regionalmente y finalmente en forma global. Las perturbaciones son cada vez más grandes, y las inesperadas –pero previsibles– respuestas ambientales han ido tomando una envergadura cada vez mayor. No es tema explícito de este libro la crisis global del cambio climático, pero el tema subyace la descripción de la evolución de las industrias químicas y por eso se lo mencionará.

Buscaré dar un pantallazo general de la evolución de las industrias químicas de todo tipo, pero dejaré afuera a las industrias farmacéuticas y de cosméticos. La razón es sencilla: el tema es tan grande que merece un libro por sí mismo. Tampoco será exhaustivo el tratamiento de otros temas. Así por ejemplo, hablaré del ácido sulfúrico pero no del ácido nítrico y haré solo mención tangencial al ácido clorhídrico. De la misma forma, dejaré de lados varios metales importantes, como el titanio y solo hablaré del plomo esencialmente en relación con su uso como aditivo de naftas. No hablaré tampoco de aleaciones, excepto de amalgamas de mercurio.

El contenido de este libro es fruto de una tarea de búsqueda de información y análisis de muchos años, y recoge en parte material disperso, y algunos párrafos de libros y artículos publicados con anterioridad. Sin embargo, el grueso del material aquí presentado es inédito. La lista completa de las publicaciones de las cuales extraje material “reciclado” se menciona más abajo.

Este libro tiene algunas peculiaridades. Una de ellas es que el texto es mayormente impersonal, pero ocasionalmente me vi en la necesidad de insertar reflexiones personales, escritas en primera persona. La otra es su carácter “perecedero”. Un colega me sugirió que una historia ambiental de las industrias químicas debía ser atemporal, sin alusiones a las coyunturas actuales. Creo que eso hubiera sido posible si el libro se restringía a los comienzos de las industrias químicas, cubriendo desde la época de la primera revolución y industrial hasta no más allá de fines del siglo XIX. No era ese mi objetivo,

ya que quería llegar al presente y examinarlo. Esa decisión hará que el libro envejezca rápidamente, pero le da una dimensión mucho más amplia y una perspectiva mucho más rica.

La lista de mis publicaciones previas va a continuación. Probablemente se puede decir de mí lo que leí alguna vez sobre el escritor norteamericano Erskine Caldwell. De él se decía que con su mano izquierda plagiaba a su mano derecha. En mi defensa puedo decir que integrar material disperso y darle unidad y continuidad es una tarea valiosa.

Blesa, M.A. (2021). *Historias del agua*. Libro electrónico. Editorial Asociación Argentina para el Progreso de la Ciencia, Buenos Aires. ISBN 978-987-28123-9-3.

Blesa, M.A. y Cicerone, D.S. (2020). *Ciencias físicas y naturales para la gestión ambiental*. Editorial Asociación Argentina para el Progreso de la Ciencia, Buenos Aires. ISBN 978-987-28123-8-6

Blesa, M.A. y Castro, G.D. (2015). *Historia Natural y Cultural del Mercurio*. Libro electrónico. Editorial Asociación Argentina para el Progreso de la Ciencia, Buenos Aires. ISBN 978-987-28123-3-1.

Blesa, M.A., Apella, M.C. y dos Santos Afonso, M. (2012). *Agua y Ambiente: Un Enfoque desde la Química*. Buenos Aires: EUDEBA. 356 p. ISBN:978-950-23-1957-5.

Blesa, M.A. (Editor, sin fecha). Serie *Grandes Temas Ambientales Argentinos*. En la página web de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias. <http://www.aargentinapciencias.org>

Blesa, M.A. (2010). *La contaminación del agua en el siglo XXI: Introducción*. Ciencia e Investigación **60** (4), págs. 4-11.


Blesa, M.A. (2011). *Trescientos cincuenta años de Química. Logros, errores, triunfos, fracasos y desafíos para el siglo XXI*. En *Química y Civilización*, L. Galagowsky (Directora) Ed: Asociación Química Argentina. ISBN \*978-987-99428-3-3, págs. 53-61.

Blesa, M.A. (2015). *El ambiente y la danza de las posiciones*. Ciencia e Investigación **65**(3), 21-40.

Blesa, M.A. (2020). *La industria química y la contaminación: Historia del azufre y del ácido sulfúrico*. *Industria y Química* **2020**, número 370, págs. 25-32.

Miguel A. Blesa

Buenos Aires, abril de 2026



# Capítulo 1

## UN POCO DE HISTORIA Y ALGUNAS PRECISIONES

*Yo soy yo y mi circunstancia y si no la salvo a ella no me salvo yo*

*José Ortega y Gasset, Meditaciones del Quijote, Alianza Editorial (1988). La edición original es de 1914.*<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Ortega y Gasset no habla sólo del ambiente físico, del hombre como ser biológico; se está refiriendo también al devenir histórico, y a su mirada filosófica, el perspectivismo.

### La primera revolución industrial

Durante el siglo XVIII se introdujeron revolucionarios métodos de producción agrícola, tal como se discute en el Capítulo 7. Ello generó las condiciones para que poco después se dieran las condiciones para una revolución productiva industrial.

Las postrimerías del Siglo XVIII marcan un cambio drástico en la forma de interacción del hombre con su entorno. El historiador inglés Eric Hobsbawm (1917-2012) llama *La Era de la Revolución* al período que va desde 1789 hasta 1848, en referencia a “la doble revolución”, la Revolución Francesa de 1789 y la Revolución Industrial, cuyo comienzo se ubica en Inglaterra en la década de 1780 a 1790. Dice Hobsbawm (traducción libre propia):

*...un día entre 1780 y 1790, y por primera vez en la historia humana, se liberó de sus cadenas al poder productivo de las sociedades humanas, que desde entonces se hicieron capaces de una constante, rápida y hasta el presente ilimitada multiplicación de hombres, bienes y servicios.*

...

*Y tanto Inglaterra como el mundo sabían que la revolución industrial iniciada en aquellas islas por y a través de los comerciantes y empresarios cuya única ley era comprar en el*

*mercado más barato y vender sin restricción en el más caro, estaba transformando el mundo. Nadie podía detenerla en su camino. Los dioses y los reyes del pasado estaban inermes ante los hombres de negocios y las máquinas de vapor del presente.*

Las trabas impuestas por la naturaleza parecía que podían ser derrotadas; la tecnología y la ciencia fueron acompañando a la revolución industrial, y el hombre creyó que podía erigirse en el dueño del mundo, que su poder para domeñar la naturaleza estaba sólo limitado por su ingenio. En las palabras del historiador Steven Kreis (traducción libre propia):

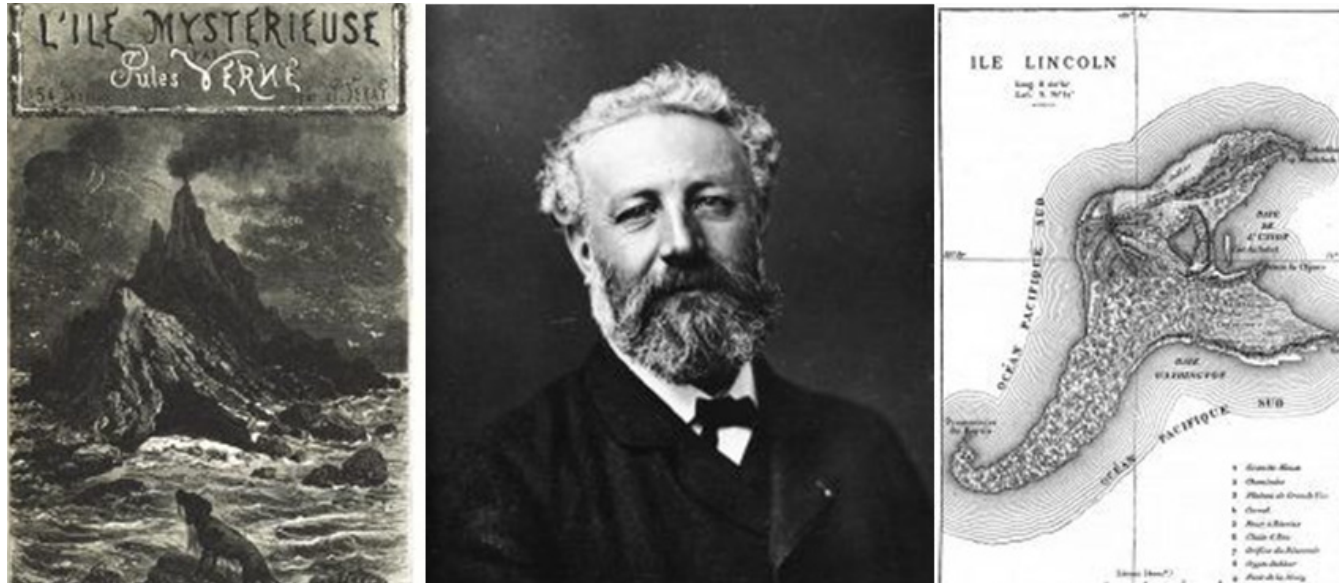
*Más que los enormes logros del Renacimiento, la Reforma, la Revolución Científica o la Ilustración, la Revolución Industrial significó que el hombre ahora tenía no solo la oportunidad y el conocimiento, sino también los medios físicos para someter completamente a la naturaleza. De ninguna otra revolución en tiempos modernos puede decirse que logró tanto en tan poco tiempo. La Revolución Industrial efectivizó el dominio del hombre sobre la naturaleza.*

Este párrafo distingue entre revolución científica y revolución industrial. En el ámbito de la Química ambas revoluciones ocurrieron casi simultáneamente, pero en general en esa época la innovación tecnológica no seguía, sino que precedía a la revolución científica.

La palabra “ingeniero” adquirió su significación actual durante la revolución industrial. Y los ingenieros fueron el símbolo de esa relación con la naturaleza. En 1884, cien años después del comienzo de la primera revolución industrial, Julio Verne publica *La isla Misteriosa* (ver Figura 1), cuyo héroe es el ingeniero Cyrus Smith (norteamericano, seguramente no era una casualidad). La primera parte es la saga de la dominación de la isla de Lincoln, del desarrollo de la alfarería, la metalurgia y, en fin, la industria química pesada (¡todo realizado por cinco hombres!)<sup>3</sup> en lo que bien puede ser una alegoría de la dominación del mundo material por el *homo faber*. Esta parte del libro refleja claramente la dialéctica establecida con la naturaleza por el hombre<sup>4</sup> hasta por lo menos la segunda mitad del siglo XX. Es interesante que la cuarta parte del libro de Verne sin embargo ya describe los límites de esa soberbia: una erupción volcánica destruye la isla.

3 Y ninguna mujer, en concordancia la visión de la época.

4 En varios párrafos que son citas textuales de autores del pasado –incluso del siglo XX– se habla del *hombre* y no de la *humanidad*. No he querido alterar esas citas, ya que reflejan el contexto de la época, y he usado ocasionalmente la misma terminología.



**Figura 1.** Izquierda: portada de *L'Île Mystérieuse*. Centro: Julio Verne. Derecha: mapa de la isla de Lincoln. Tomada de La colección de Gamt de Vries.

Los comienzos de la industria química pesada de gran escala tuvieron lugar durante la primera revolución industrial. Durante ella se desarrollaron procesos para fabricar ácido sulfúrico y carbonato de sodio, dos productos que en la actualidad se manufacturan en volúmenes de decenas o centenas de millones de toneladas anuales. Esos desarrollos se describen en los Capítulos 3 y 4.

Dice textualmente un artículo de Mark Cartwright, traducido por Agustina Cardozo (*El impacto de la revolución industrial británica*, <https://www.worldhistory.org/trans/es/2-2226/el-impacto-de-la-revolucion-industrial-britanica/>).

*Las consecuencias de la Revolución Industrial Británica (1760-1840) fueron muchas, variadas y duraderas. La vida laboral en entornos rurales y urbanos cambió para siempre con la invención de nuevas máquinas, la expansión de las fábricas y el declive de las ocupaciones tradicionales. Los avances en el transporte y las comunicaciones hicieron que la vida en el mundo postindustrial fuera más emocionante y rápida, con personas más conectadas que nunca. Los bienes de consumo se hicieron más asequibles para una mayor cantidad de personas, y había más puestos de trabajo para una población en auge.*

Con la excepción de la referencia al aumento de puestos de trabajo, podríamos tal vez aplicar ese párrafo a la actual cuarta revolución industrial que se está produciendo por las innovaciones surgidas de la inteligencia artificial, la robótica y la bioingeniería. Cartwright continúa:

*El precio que había que pagar por el progreso era a menudo una vida laboral ruidosa, repetitiva y peligrosa, mientras que las ciudades se hacinaban, se contaminaban y se llenaban de delincuencia.*

¿¡Es diferente ahora!?<sup>5</sup>

No fue ese el único precio a pagar en la revolución industrial. El ingenio icónico de la revolución industrial es la máquina de vapor de Watts, que permitió el desarrollo, entre otras cosas de la locomotora de vapor. Las imágenes de las locomotoras escupiendo humo negro se transformaron en una alegoría del progreso que brindaba la revolución industrial. El uso del carbón a partir de la revolución industrial y sus consecuencias se describen en el Capítulo 2.

Los cambios poblacionales producidos por la revolución agrícola y la revolución industrial no pasaron desapercibidos para los pensadores de la época. El clérigo inglés Thomas Malthus publicó en 1798 su *Ensayo sobre el principio de la población*, donde postulaba que la población estaba creciendo en progresión geométrica mientras que la producción de alimentos crecía en proporción aritmética. En los mismos momentos en que se desplegaba la revolución industrial, asociada a la idea de progreso infinito, surgían voces que alertaban sobre los límites del crecimiento. La idea de que no contába-

5 Existía sin embargo una diferencia fundamental entre esa época y nuestros tiempos. La esperanza del progreso constante ya no parece acompañarnos.

mos con un ambiente de capacidad infinita para el crecimiento de la población humana fue retomada y modificada repetidamente a lo largo de la historia.

Al amparo de la revolución industrial se comenzó a desarrollar en Inglaterra la teoría económica del capitalismo y del libre mercado, de la mano de autores como el escocés Adam Smith (1723-1790) y John Stuart Mill (1806-1873). Estos pensadores ya advirtieron que el crecimiento acelerado de la economía no podía sostenerse indefinidamente, y que eventualmente se debía alcanzar alguna forma de estado estacionario. Dice Mill en 1848 (traducción libre propia):<sup>6</sup>

*Debe haber sido siempre advertido, con mayor o menor claridad, por los economistas políticos, que el crecimiento de la riqueza no está libre de límites; que al final de lo que ellos llaman el estado progresivo [de la economía] está el estado estacionario, que todo progreso en la riqueza no es más que una postergación de este, y que para paso de progreso es un acercamiento a él.*

El problema de los límites del crecimiento se planteará en toda su crudeza en la segunda mitad del siglo XX (ver más abajo y también el Capítulo 9).

Lo que vino después de la era de las revoluciones, por lo menos hasta mediados del siglo XX fueron cambios más graduales. Sin embargo, los historiadores adoptan una periodización de la evolución industrial identificando dos, y tal vez tres revoluciones industriales después de la primera.

### **La segunda revolución industrial**

La segunda revolución se ubica entre alrededor de 1870 y el comienzo de la primera guerra mundial, en 1914. Es la que nos trajo la electricidad, el automóvil, la incipiente aeronavegación y las incipientes comunicaciones inalámbricas, como la radio y el teléfono. Para ello se desarrolló la explotación y el uso de gas y petróleo como combustibles alternativos al carbón. En 1886 se desarrolló el proceso de fabricación de aluminio conocido como Proceso Hall-Héroult en homenaje a sus inventores (ver Capítulo 5). En 1888 comenzó a funcionar la primera planta en Pittsburgh, y poco después la *American Chemical Society* designó al proceso con un Hito Químico Histórico Nacional. También en este

<sup>6</sup> Mill, J.S. [1848]. Principles of Political Economy. El Proyecto Gutenberg tiene una versión en PDF de 2008, de la cual fue extraída esta cita. Ver: [https://www.gutenberg.org/files/30107/30107-pdf.pdf?session\\_id=2baaf051b057c6668713c94f36f64953633a6610](https://www.gutenberg.org/files/30107/30107-pdf.pdf?session_id=2baaf051b057c6668713c94f36f64953633a6610)

período se desarrolló el proceso Haber Bosch de síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, que revolucionó la fabricación de fertilizantes (ver Capítulo 7). También se estableció en 1892 la primera planta de cloro-álcali para la obtención de cloro y de hidróxido de sodio (ver Capítulo 5). Fue muy destacada la evolución de la síntesis orgánica, que desarrolló procesos sofisticados, impensables antes, basados en la disponibilidad de gas y petróleo como materias primas. Una característica saliente de las industrias químicas en esta segunda revolución fue la posibilidad de trasladar a grandes distancias los insumos y los productos industriales utilizando ferrocarriles y la vía marítima.

Así como la primera revolución industrial fue contemporánea con los cambios políticos de la revolución francesa y de su evolución posterior, la segunda fue contemporánea con la consolidación del imperio británico con colonias en todos los continentes, y con el surgimiento de los EE.UU. como potencia imperial. La guerra de EE.UU. con España, que tuvo lugar en este período suele ser marcada como el momento en que surge el Imperio Norteamericano; por lo menos así lo describe Gore Vidal en su novela *Imperio*.<sup>7</sup>

### **La tercera revolución industrial**

Se fija el comienzo de la Era de la Información, o Tercera Revolución Industrial, en el descubrimiento del transistor en 1947 por Shockley, Bardeen y Brattain. Este descubrimiento permitió desarrollar la electrónica sin las limitaciones de las válvulas empleadas previamente como diodos y permitió el pasaje de las tecnologías analógicas a las digitales. Eso a su vez impactó sobre todo el sistema de la informática y las comunicaciones. Circuitos integrados, computadoras personales e Internet son todos resultados de este período. La industria química pesada aprovechó estos avances desarrollando procesos cada vez más sofisticados y de escala muy grande, pero sintió también la presión que significó el comienzo de la toma de conciencia de la necesidad de preservar el ambiente.

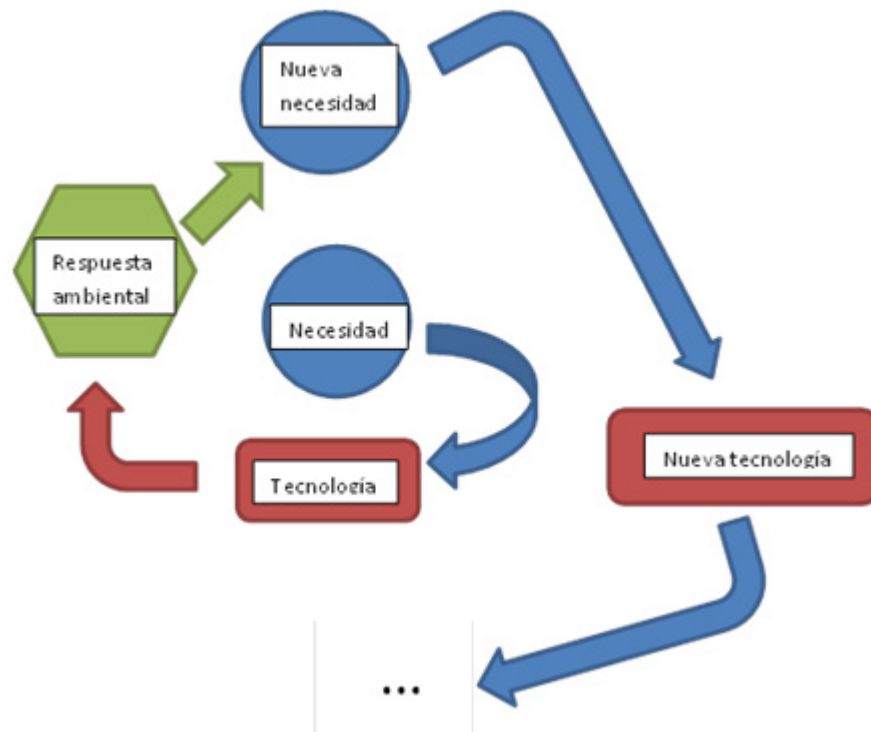
Toda periodización es arbitraria y no debe creerse que nada ocurrió entre el final de la segunda revolución industrial en 1914, y el comienzo de la tercera en 1947 (¡aparte de las dos guerras mundiales!); por ejemplo, en ese “interregno” se desarrolló la energía nuclear. Más vinculado con nuestros objetivos, en esos años se instaló la primera planta petroquímica (*Union Carbide*, 1920), y se sinte-

7 Gore Vidal (1987).  
Empire, Random House  
(NY), ISBN 978-0-394-  
56123-3

tizaron muchos de los plásticos derivados de petróleo más importantes (polietileno, poliacrilatos, el copolímero de estireno y butadieno usado como caucho artificial para neumáticos, teflón, nylon; ver Capítulo 5). También se desarrolló el proceso Fischer-Tropsch para sintetizar alcanos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.

La era de la información está vinculada con la globalización de la economía. La escala de la producción industrial alcanzó un nivel tal que el paisaje global fue fuertemente alterado por la actividad humana. Por eso se propuso que habíamos entrado en una nueva era geológica, el Antropoceno. En ese contexto aparecieron respuestas ambientales globales a las perturbaciones generadas por los seres humanos: el adelgazamiento de la capa de ozono estratosférico, y el calentamiento global que derivó en el cambio climático global.

Precisemos las ideas. En este período de la tercera revolución industrial se pusieron en evidencia las múltiples formas con las que el ambiente puede reaccionar ante las perturbaciones –ahora globales– de la actividad humana. La historia de la humanidad está llena de ejemplos de desarrollos de los seres humanos para adecuar el ambiente a sus necesidades; hoy los llamaríamos desarrollos tecnológicos. Sin embargo, ha sido en la segunda mitad del siglo XX que se hizo evidente que todos estos desarrollos generan una respuesta ambiental, que puede tornar ineficiente el desarrollo o que puede generar problemas inesperados. Los cambios ambientales producidos por los seres humanos resultan de una combinación de factores tecnológicos, económicos, sociales y culturales que impactan sobre el medio físico y biológico, medio que a su vez genera respuestas muchas veces inesperadas. Se genera así una espiral de necesidades, desarrollo de tecnologías, y respuestas ambientales, como se ilustra en la Figura 2.



*Figura 2. Desarrollo de tecnologías y la respuesta ambiental*

La Tabla 1 muestra la interpretación de las distintas etapas de la Figura 2 para el caso del control de enfermedades transmitidas por mosquitos.

| <i>Tabla 1. Historia ambiental del DDT</i> |  |
|--|--|
| Etapa                                      | Descripción  |
| Necesidad                                  | Combatir la malaria y disponer de insecticidas poderosos   |
| Tecnología                                 | La empresa Geigy desarrolla el DDT. En 1948, se otorga el premio Nobel de Medicina a Paul Müller                                   |
| Respuesta ambiental                        | Ecotoxicidad del DDT. Rachel Carson publica <i>Silent Spring</i> en 1962. Comienza a aparecer resistencia de los mosquitos al DDT. |
| Nueva necesidad                            | Se prohíbe el DDT en agricultura, se necesitan nuevos insecticidas.  |
| Nueva tecnología                           | Se desarrollan nuevos insecticidas y repelentes más amigables pero menos eficaces.   |
| Nueva respuesta ambiental                  | Resurgimiento de la malaria, el dengue, etc.   |
| Otra vez nuevas tecnologías                | Uso racional del DDT con mosquiteros. Avances contra la enfermedad: Vacunas y drogas contra el <i>Plasmodium</i>                   |

Esta es también la era en que tomaron fuerza los movimientos ambientalistas. La magnitud de la intervención humana fue aumentando a lo largo del siglo XIX, y muy especialmente durante el siglo XX. El Fin del Mundo, como consecuencia directa de los actos de los seres humanos, se reconoce como una posibilidad cierta a mediados del siglo XX, con la forma del holocausto nuclear. Algunas novelas de ciencia ficción comienzan a tener forma de distopías.

En 1962 Rachel Carson publicaba *Silent Spring* (ver Figura 3), donde llamaba la atención sobre los efectos del uso indiscriminado de insecticidas: ya aparece el Holocausto Ambiental en toda su dimensión, y aparece el acalorado clima de discusión, con argumentos a veces dogmáticos o interesados.



*Figura 3. Fotografía de Rachel Carson (1907-1964) y portada de su libro, que se transformó en best seller.*

Rachel Carson se centró en el problema de la contaminación de nuestro ambiente y en las consecuencias terribles que la misma podía tener para el equilibrio ecológico. Pero pronto surgieron voces enfocadas en otro problema central: los límites que el ambiente imponía al crecimiento de la población humana. En términos actuales, se ponía en discusión la capacidad del Sistema Tierra para albergar un número creciente de seres humanos. Se retomaban así los temas analizados por Thomas Malthus y por John Stuart Mill.

Solo siete años después de la publicación de *The Silent Spring* el biólogo Paul Ehrlich presentó una visión apocalíptica de las consecuencias del crecimiento de la población mundial en *The Population Bomb*, donde decía:

*...La batalla para alimentar a toda la humanidad ya está finalizada... El control poblacional es la única respuesta...*

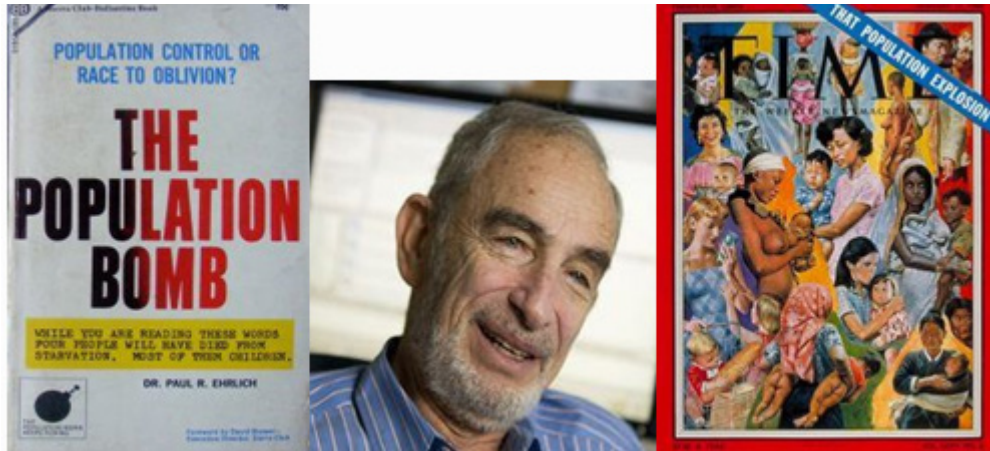


Figura 4. Izquierda: Tapa del libro *The Population Bomb*. Centro: Paul Ehrlich. Derecha: Tapa de la revista *Times* del 11 de enero de 1960.

En 1990 el mismo Ehrlich escribió con Anne Ehrlich *The Population Explosion*, una revisión de su libro anterior. En el libro los autores discuten la interrelación entre la epidemia de SIDA, el calentamiento global, la destrucción del ozono estratosférico, la lluvia ácida, la deforestación, los incendios de bosques, la producción de alimentos, atascos de tránsito, tráfico de drogas y otros delitos, para vincular todos estos temas con la explosión demográfica.

Casi simultáneamente con el libro de Ehrlich vio la luz un estudio encargado por el Club de Roma a un grupo de investigadores del *Massachusetts Institute of Technology* liderado por Dennis L. Meadows: *The limits of growth*. En los modelos matemáticos planteados, los aspectos cuyos límites definen la capacidad máxima del ambiente para sostener a la población humana son la producción de alimentos, la producción industrial, la contaminación y la provisión de recursos naturales. Las respectivas capacidades máximas ponen entonces el límite al crecimiento exponencial de la producción de alimentos, de la producción industrial, de la liberación de contaminantes sin degradar irreversiblemente el ambiente, y de la producción de recursos naturales renovables.

Los autores señalan como sus conclusiones las tres siguientes (traducción propia):

1. Si continúan sin cambios las tendencias actuales de crecimiento de la población mundial, industrialización, contaminación, producción de alimentos y agotamiento de recursos, los límites del crecimien-

*to en este planeta se alcanzarán en algún momento dentro de los próximos cien años. El resultado más probable será una declinación más bien abrupta e incontrolable tanto en población como en capacidad industrial.*

- 2. Es posible alterar estas tendencias de crecimiento y establecer una condición de estabilidad ecológica y económica que es sostenible en el futuro lejano. Se podría diseñar el estado de equilibrio global como para satisfacer las necesidades materiales básicas de cada persona en la tierra, y como para que cada persona tenga la misma oportunidad para alcanzar su potencial humano individual.*
- 3. Si la gente del mundo decide apuntar a este segundo resultado más que al primero, cuanto antes comiencen a trabajar para alcanzarlo mayores serán sus chances de éxito.*

Vemos que reaparece el concepto de estado estacionario, que para la economía ya había sugerido como deseable J. Stuart Mill, pero la idea subyacente básica es la misma que propuso Malthus y que desarrolló Ehrlich: el control de la natalidad. Ese enfoque lógicamente desató críticas; una de ellas quedó plasmada en el *Modelo Mundial Latinoamericano (MML)* confeccionado por un grupo de la *Fundación Bariloche* que dirigió Amílcar Herrera, con financiación del Club de Roma. Dice Enrique Oteiza en *¿Catástrofe o Nueva Sociedad? 30 Años después* (<http://rio20.net/wp-content/uploads/2012/04/Herrera-A-Catastrofe-o-Nueva-Sociedad-Modelo-Mundial-Latinoamericano.pdf>):

*...la propuesta supuestamente superadora presentada por Meadows consistía en que en los países centrales se mantuviera un crecimiento económico cero, y en la periferia un control y reducción de la población. La lógica neo-malthusiana del modelo lograba con esta respuesta evitar la catástrofe.*

*El camino alternativo que siguió el grupo de la Fundación Bariloche consistió en cuestionar la tesis del agotamiento de los recursos naturales como inevitable en el marco de una dinámica social global que tuviera como meta el desarrollo, no entendido simplemente como crecimiento económico en un contexto consumista, sino en una variante orientada a la erradicación de la pobreza de la faz de la tierra.*

Algunos aspectos a destacar del modelo MML incluyen el uso de la esperanza de vida al nacer como la variable a optimizar y el establecimiento de un vínculo negativo entre la tasa de natalidad y el aumento del bienestar. Este modelo es sin duda un antecedente importante de los enfoques que desembocaron en el establecimiento de los Objetivos del Desarrollo Sustentable de Naciones Unidas para 2030.

Los movimientos ambientalistas fueron tomando fuerza y poder, incursionando en la política y en el activismo ambientalista. Fueron foco de sus reclamos especialmente las actividades mineras y extractivas, la energía nuclear, el uso del petróleo y del carbón y sus consecuencias: la contaminación del agua, el aire y el suelo.

A partir de 1970 la necesidad de proteger el ambiente de los excesos de las acciones humanas recibe reconocimiento formal de las instituciones multinacionales, en particular de las Naciones Unidas. En 1972 se celebra en Estocolmo la Conferencia de Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Humano (CNUMAH), que marca el ingreso de la cuestión ambiental en la agenda política internacional. Entre otras cosas, la creación del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) es consecuencia de esa conferencia. A esa conferencia habría de seguir veinte años después la Cumbre de Río 1992, o Conferencia de la ONU sobre Medio Ambiente y Desarrollo. Este tema se trata en el Capítulo 9.

Toma mucho cuerpo en esta etapa la idea de Economía Circular, el análisis de ciclo de vida, la Bioeconomía y la Química Verde (ver Capítulo 9). Esta última es en esencia un código de buenas prácticas para las industrias químicas, que busca minimizar e incluso evitar el impacto ambiental de la producción de sustancias químicas.

### **La cuarta revolución industrial**

Hacia 2015 se propuso que había comenzado ya la cuarta revolución industrial, caracterizada por grandes desarrollos en la inteligencia artificial y la ingeniería genética que generan una nueva visión sobre la interacción entre el mundo biológico y las máquinas. Se logran grandes avances en computación cuántica, en nano y biotecnología y se comienza a desarrollar la Internet de las Cosas (IoT, en inglés).

Un tema de grandes implicancias en esta etapa es la transición energética, con el reemplazo de los combustibles fósiles para la generación de energía y para el transporte. El tema no es un simple asunto técnico: impactará directamente, por ejemplo, en el funcionamiento y la infraestructura de las urbes que en el futuro no muy lejano albergarán al 90% de la población mundial, como ya ocurre en la actualidad en la Argentina.

### **La industria química pesada**

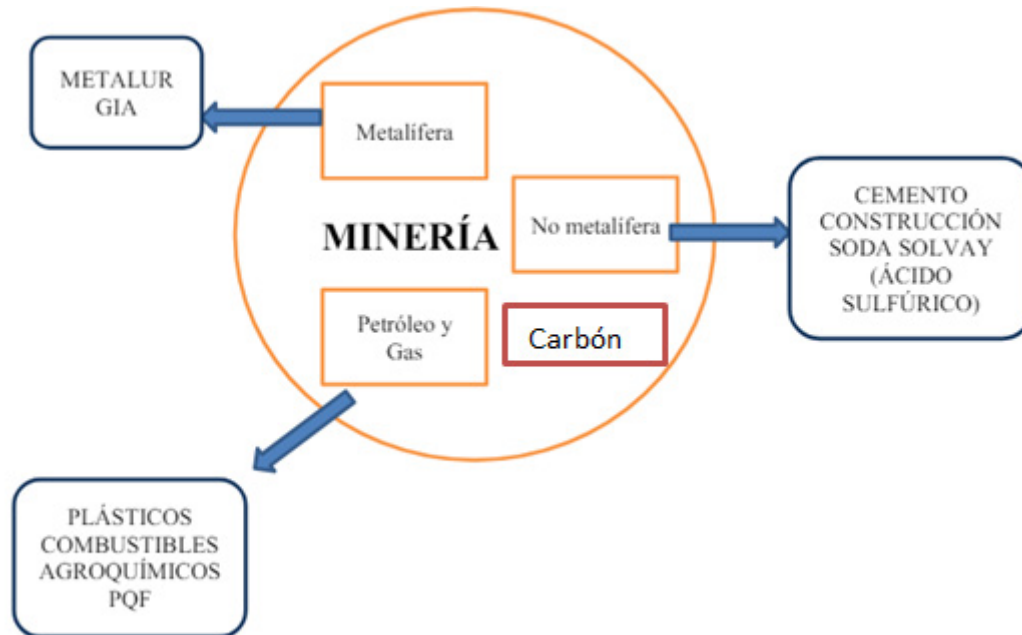
La industria pesada es la que usa maquinaria de gran porte para transformar materias primas en productos útiles para los seres humanos. Incluye a las industrias extractivas (minería), metalúrgica, química y petroquímica. Las actividades de la industria pesada se centran en la extracción de materias primas (básicamente minería metalífera y no metalífera, y gas y petróleo) para su transformación en bienes útiles para la humanidad. Últimamente se intenta desarrollar el uso de insumos provenientes de la biomasa. La industria pesada normalmente involucra una cadena: obtención de grandes cantidades de insumo, su transporte a grandes instalaciones, el uso de importantes cantidades de energía para transformar los insumos en los productos buscados, el transporte de los productos manufacturados prácticamente a todo el mundo, el aprovechamiento de los residuos en la medida de lo posible, usándolos como insumos de otros procesos, y la gestión de los residuos que no se pueden reciclar. Los productos de las industrias pesadas normalmente no se venden al menudeo, al público, sino que se venden como insumos para otros procesos productivos. La industria pesada es la base de la capacidad industrial de un país, ya que sin ella no es posible desarrollar otras industrias. Es bien conocido el ejemplo del desarrollo de la metalurgia en la Argentina, impulsado por Jorge Sabato, con el criterio de desarrollar proveedores para el plan nuclear, al tiempo que también impulsaba el desarrollo de muchas otras actividades productivas.

La minería no metalífera se manifiesta especialmente en las canteras y areneras de donde se extrae piedra caliza y arena, respectivamente, y la industria pesada asociada es muy especialmente la del cemento obtenido por reacción de la piedra caliza con arcillas.<sup>8</sup> La piedra caliza es también un insumo esencial en algunas industrias químicas pesadas, centralmente para la manufactura de soda Solvay (ver Capítulo 4).

<sup>8</sup> El cemento habitualmente se usa para preparar concreto con la adición de arena.

La minería metálica provee especialmente los insumos para la industria pesada siderúrgica que produce todo tipo de metales ferrosos y no ferrosos. La extracción de petróleo y gas provee los insumos para la industria pesada petroquímica, las refinerías de petróleo que producen insumos para plásticos, agroquímicos, productos farmacéuticos, etc.

Las industrias químicas transforman materias primas extraídas y por lo tanto se nutren fuertemente de la extracción de petróleo y gas y de la minería metálica y no metálica. Tanto por las materias primas que usa, como por los procesos de transformación que emplea, la industria química pesada puede asociarse a la contaminación del ambiente. Evitarlo requiere de buenas prácticas y no es trivial.



*Figura 5. Las industrias extractivas como fuente de insumo para las industrias químicas*

Una clase importante de sustancias sintetizadas son los productos químicos básicos, que se manufacturan en grandes cantidades y se comercializan como *commodities*.<sup>9</sup> Dentro de estos, los compuestos inorgánicos más importantes son el ácido sulfúrico y sus derivados, el amoníaco y sus derivados, el cloro y sus derivados, el carbón y varios carbonatos, el ácido nítrico, el ácido fosfórico, el oxígeno y el agua oxigenada, y el dióxido de titanio. Dentro de las industrias químicas, otras *commodities* importantes son los fertilizantes y los plásticos. Sobre muchos de los procesos productivos de estas sustancias hablaremos a lo largo del libro.

<sup>9</sup> Se denominan *commodities* a productos básicos y genéricos con bajo nivel de diferenciación que se negocian en los mercados mundiales como el Chicago Board of Trade (CBOT).

Los metales constituyen también un grupo muy importante de materiales, y muchos de ellos son *commodities* producidos en gran escala. El proceso productivo de los metales comienza con la actividad minera –prospección, exploración y explotación de los yacimientos, y sigue con procesos químicos para obtener los metales y sus aleaciones. De este tema hablaremos en el Capítulo 5.

Históricamente, la industria química generó grandes cantidades de residuos, como veremos más adelante. En la actualidad el control de la contaminación asociada pasa por dos estrategias de la industria, y por un desafío para la sociedad:

- (a) Paliativa: se gestionan adecuadamente los residuos, previniendo su dispersión en el ambiente. Para ello se los contiene y se los procesa antes de su descarga final.
- (b) Preventiva: esta es la estrategia subyacente en lo que se ha dado a llamar Química Verde. Se busca desarrollar procesos que prescindan del uso de sustancias contaminantes, y se busca reciclar todos los productos para disminuir la cantidad y tipo de los que finalmente deben descargarse al ambiente. Este tema se trata en el Capítulo 9
- (c) En la actualidad, hay que pensar también si es posible cambiar los hábitos de consumo. ¿Podemos acostumbrarnos a consumir menos?

La industria química también está vinculada con algunos de los desastres ambientales más graves registrados en el siglo XX. Hay dos tipos de efectos que provocan directamente enfermedades o muertes de seres humanos. El primero y más espectacular es el efecto agudo, como el ocurrido en la explosión

que liberó isocianato de metilo en la planta de plaguicidas de Bhopal en la India en 1984 (descrita en el Capítulo 7); los gases tóxicos generados causaron la muerte de unas 20.000 personas.

Igualmente importante es el segundo tipo, el asociado con efectos crónicos de descargas pequeñas al ambiente durante tiempos prolongados. La enfermedad de Minamata, descrita en el Capítulo 5, es el mejor ejemplo de las tragedias que se pueden desatar a través de enfermedades silenciosas, que se incuban por años y que cuando se manifiestan producen tragedias de grandes dimensiones.

Finalmente hay un tercer efecto, que se ha vuelto crucial en nuestros días: la afectación global del funcionamiento del Sistema Tierra, por emisiones que destruyen la capa de ozono estratosférico, o que contribuyen al efecto invernadero, y por lo tanto al calentamiento global, que a su vez está causando un cambio climático global. Estos temas aparecen a lo largo del libro.

### **La química fina y las especialidades químicas**

En el siglo XIX, y muy especialmente en el XX surgió una clase de industrias químicas apreciablemente diferente de la química pesada. El conocimiento detallado de la estructura de las moléculas que componen a las distintas sustancias, y el desarrollo de procedimientos complejos de síntesis de moléculas orgánicas dio lugar al desarrollo de la llamada química fina.

A diferencia de la industria pesada, se trata ahora de producir sustancias puras, de alto valor intrínseco (USD 10 por kg o más), que se manufacturan en volúmenes mucho menores que los de la química pesada y se sintetizan por lotes (*batch*) y no en procesos continuos. Una planta de producción pesada típica, como una de ácido sulfúrico, funciona con ingreso de reactivos y extracción de productos en forma continua. En cambio, un producto típico de la química fina, como el bisoprolol,<sup>10</sup> se sintetiza en lotes. Su síntesis es compleja: la molécula tiene un centro quiral, por lo que la síntesis requiere control estereoquímico, y se realiza en varias etapas. Es vital también el control de impurezas relacionadas estructuralmente.

10 El bisoprolol se usa para controlar la hipertensión arterial y otras afecciones cardíacas. Este ejemplo es uno cualquiera al azar de la miríada de productos farmacéuticos desarrollados por los seres humanos.

Dos campos de aplicación típicos de la química fina son la de los principios activos destinados a la industria farmacéutica (como el bisoprolol), y la de las sustancias destinadas a formulaciones de agroquímicos, como el glifosato. Las industrias farmacéuticas y agroquímicas han tomado tal envergadura que a veces los volúmenes de producción son elevados, desviándose de una de las características usuales de la química fina; tal es el caso del glifosato y también el de algunos principios activos para la industria farmacéutica, como por ejemplo el paracetamol.

Los productos de la química fina se usan para producir especialidades (*specialties*), que son formulaciones que contienen el principio activo y una serie de otras sustancias, como excipientes, coadyuvantes, etc. Los comprimidos de paracetamol, o el producto con glifosato comercializado por Monsanto, el *Round up*, son ejemplos de especialidades.

### **Bibliografía**

Brailovsky, A.E. (2006). *Historia Ecológica de América Latina. Volumen I: De los Mayas al Quijote*. Ediciones Le Monde Diplomatique/Kaicron/Capital Intelectual, Buenos Aires.

Carson, R. (1962) *Silent Spring*, Houghton Mifflin, NY (hay traducción al español).

Ehrlich, P.R- (1968). *The Population Bomb*, Ballantine Books, New York.

Ehrlich, P.R. y Ehrlich, A.H. (1990). *The Population Explosion*, Simon and Schuster, New York. Hay traducción al español: *La Explosión Demográfica*, Biblioteca Científica Salvat, Salvat Editores, Barcelona (1990). ISBN: 84-345-8880-3.


Hobsbawn, E. (2000) *Entrevista sobre el Siglo XXI*. Editorial Crítica, Barcelona.

Hobsbawn, E. (1991). *La Era de la Revolución (1889-1848)*. Editorial Labor, Barcelona.

Kreis, S. (2008). *The History Guide*, Ch. 17. <http://www.historyguide.org/index.html>

Molina, M-J- y Rowland, F.S. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, **249**, 810-812.

Rowland, F.S. *Nobel Lecture in Chemistry* (1995), [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1995/rowland-lecture.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/rowland-lecture.pdf)



# Capítulo 2

## LA NEGRA HISTORIA DEL CARBÓN

### Introducción

¿Por qué hablar del carbón en un libro sobre las industrias químicas? Si bien el carbón se obtiene por un proceso minero, su uso como sustancia química, esencialmente como combustible para producir calor lo vincula claramente con otras *commodities* químicas, como las que trataremos en los próximos capítulos. Es más, en este capítulo veremos que el carbón es una materia prima para la obtención de sustancias químicas de importancia, como el hidrógeno.

A diferencia del formato de los capítulos que siguen, no nos centraremos aquí en descubrimientos o invenciones de procesos químicos, excepto hacia el final. Una buena parte del capítulo se centrará en el impacto ambiental de la minería del carbón, que tiene serias consecuencias tanto por “accidentes” mineros como por la afectación de la salud de los mineros.

En estos momentos el impacto ambiental más importante del carbón es la liberación a la atmósfera de dióxido de carbono generado quemando carbón. Básicamente, el dióxido de carbono es el más importante de todos los gases de efecto invernadero, y de todos los combustibles, el carbón es el peor en términos de la relación entre el dióxido de carbono liberado y la energía generada.

### Carbón mineral y carbón vegetal

Antes de hablar de la historia de la minería y de los usos del carbón, conviene aclarar la relación de este carbón (mineral) con el carbón de leña, o carbón vegetal. Ambos se originan en la descomposición de la biomasa, pero por procesos muy diferentes. El carbón mineral se formó en procesos

geológicos que demandaron millones de años, que llevaron a la transformación de algas, musgos y vegetales de todo tipo en rocas sedimentarias. En el período geológico del Carbonífero, hace 300 millones de años, la Tierra tenía grandes extensiones de bosques densos y mares poco profundos. Estos ocasionalmente tapaban a los bosques, que quedaban atrapados en el fondo de las aguas. El lodo fue tapando a la vegetación, que fue enterrándose cada vez a mayores profundidades, con lo que quedaba sometida a temperaturas y presiones elevadas en ausencia de oxígeno. La descomposición, con pérdida de sustancias volátiles como el agua, dio lentamente origen a la *turba*, un material esponjoso producto del decaimiento de los vegetales y con un pequeño grado de carbonización. En algunos países se usa turba como combustible, pero fundamentalmente encuentra uso en el agregado a los suelos en jardines, etc.

A grandes profundidades, las altas temperaturas y presiones produjeron la carbonización de la turba, generando las rocas sedimentarias que llamamos carbón mineral. Un manto de carbón puede tener espesores de decenas de metros, extenderse por más de mil kilómetros y ubicarse a profundidades que van de decenas hasta centenas de metros. Estas formaciones constituyen las reservas de carbón mineral; las más importantes están en EE.UU., Rusia, China, Australia y la India. En Sudamérica solo Colombia tiene reservas significativas. Los yacimientos de distintas profundidades se corresponden con carbones que se van transformando cada vez más. Los tecnólogos clasifican al material como *turba* (el menos transformado), lignito, carbón sub-bituminoso, carbón bituminoso y antracita. En etapas más avanzadas de la carbonización se forman las dos variedades alotrópicas del elemento carbono, el grafito y el diamante, que no se usan como combustibles.

El carbón de leña, o carbón vegetal se obtiene por pirolisis (descomposición por calentamiento) de biomasa en ausencia total o parcial de aire. Se usan especialmente maderas, y dentro de éstas las duras o semiduras como quebracho, mistol y varias otras. Ese es el carbón que fue en gran medida el responsable de la deforestación de Europa. El carbón vegetal se fabrica en las carboneras, pilas operadas por obreros –los carboneros. Como acotación al margen, el norte de Santiago del Estero sufrió la deforestación del quebracho colorado, pero no para fabricar carbón de leña, sino para extraer su tanino y para fabricar durmientes para las vías de los ferrocarriles.

La producción mundial de carbón vegetal se acerca a las 50 millones de toneladas anuales, cifra que debe compararse con las casi 9.000 millones de toneladas de carbón mineral. El principal productor es Brasil (15%), que usa instalaciones mucho más sofisticadas que las originales pilas de tierra donde trabajaban los carboneros antaño (ver Figura 6) y que destina la mayor parte a su industria siderúrgica.



Figura 6. Un horno carbonero de tierra (o barro). <https://www.youtube.com/watch?v=nQxSG5Hj-bo>

La quema del carbón de leña, si el mismo se produce con prácticas de reforestación, puede tener impacto moderado sobre las emisiones de dióxido de carbono; en general, estamos lejos de eso. Además, su eficiencia energética es muy baja: el carbón vegetal tiene a lo sumo un 25%, y muchas veces mucho menos, de la energía original de la biomasa.

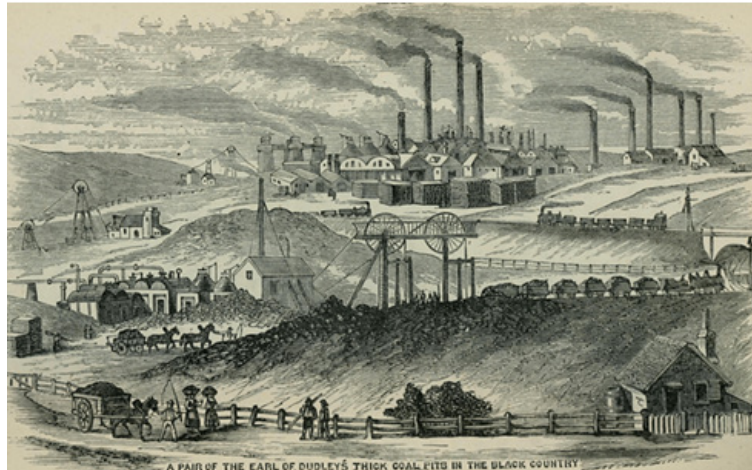
El carbón mineral, tema de este capítulo, en inglés es *coal* por contraposición de *charcoal* (carbón vegetal). En la actualidad se habla mucho del *biochar* (*bio-charcoal*), que se obtiene por pirolisis de biomasa de cualquier origen (normalmente basura orgánica). El biochar es una sustancia rica en carbono que se usa esencialmente como enmienda de suelos, especialmente si estos son ácidos. Además de mejorar la productividad del suelo, el biochar sirve como modo de captura de carbono (ver más abajo), evitando su liberación a la atmósfera como dióxido de carbono.

## Historias del carbón (mineral)

El carbón comenzó a explotarse en tiempos remotos; hay registros en la actual República Checa de su uso hace más de 20.000 años, y toda la historia y la prehistoria de la humanidad están signadas por el uso del carbón como combustible. Es solo recientemente que el carbón es también un insumo para sintetizar compuestos químicos, como veremos al final de este capítulo.

Las primeras fuentes de carbón mineral fueron yacimientos superficiales, que se usaron por largo tiempo. La información más detallada se refiere a Inglaterra, Gales y Escocia que poseían abundantes recursos de carbón superficial. El uso de estos depósitos los agoto hacia el siglo XIII. A partir de entonces el carbón mineral no compitió con la leña o el carbón vegetal como combustible hogareño; recién comenzó a usarse para esos fines en Inglaterra a comienzos del siglo XVII, y la generalización de su uso hizo posible que jugara un papel importante en la revolución industrial.

Como dijimos en el Capítulo 1, las imágenes de las locomotoras escupiendo humo negro se transformaron en una alegoría del progreso que brindaba la revolución industrial. Pero ese progreso ocultaba una ominosa cara B: la de la vida de los mineros, expuestos a gravísimas enfermedades pulmonares y a la muerte por los accidentes en las galerías de las minas subterráneas de carbón.



*Figura 7. Una ilustración que muestra la industrialización y urbanización en aumento en Gran Bretaña durante la revolución industrial. Fuente: Griffith's Guide to the Iron Trade of Great Britain (1873)*

Ya no se usa carbón para alimentar locomotoras o barcos a vapor. No por eso la producción y el consume de carbón ha disminuido; todo lo contrario. Retomaremos este tema después de describir la historia ambiental de la minería del carbón.

### **Historia ambiental de la minería del carbón**

La minería de carbón se realiza tanto en el modo “a cielo abierto” (*open pit*), o en modo subterráneo, en galerías. La minería a cielo abierto se usa cuando las vetas de carbón se encuentran a no más de 60 metros de profundidad. Se vuela la cobertura con explosivos y eso genera un impacto ambiental muy alto: destrucción del paisaje, afectación de la flora y la fauna, desplazamiento de personas, afectación de los recursos hídricos, contaminación del aire.



*Figura 8. Extracción de carbón a cielo abierto en Gillette, Campbell County, Wyoming. (Imagen por Greg Goebel, [Wikimedia Commons](https://www.mining.com/innovation-center-launched-in-wyomings-carbon-valley-tasked-with-finding-new-uses-for-coal/)). <https://www.mining.com/innovation-center-launched-in-wyomings-carbon-valley-tasked-with-finding-new-uses-for-coal/>*

La minería subterránea por su parte genera serios riesgos para los operarios. Las actividades extractivas de este tipo han sufrido históricamente de desastres importantes, de los dos tipos mencionados

antes (efectos agudos y crónicos). La historia de la minería de carbón es especialmente contundente en estos dos aspectos. Los efectos del uso del carbón se discuten después.

Hablemos primero de los desastres en las minas de carbón que causaron y siguen causando la muerte inmediata de los operarios.

### ***Explosiones, incendios, derrumbes y movimientos sísmicos***

Una de las causas más frecuentes de los accidentes en la minería del carbón es la explosión del gas grisú que se acumulaba en las galerías cada vez más profundas de las minas. El componente principal del grisú es el metano, un gas inflamable que se libera naturalmente de las formaciones geológicas que contienen carbón. Mientras el carbón esté en su estado natural, sin modificaciones por la actividad humana, emite ese gas metano pero a una tasa baja que normalmente alcanza un equilibrio con el entorno, ya que la roca de caja (o roca en la que se “aloja” el estrato de carbón) actúa naturalmente como un sello. Al romper esa roca que lo contiene para poder extraer el carbón, y dejar expuesto un volumen mucho mayor, la liberación de gas metano se intensifica, y si no se planifica cuidadosamente el diseño de ventilación en la mina, ocurren accidentes por acumulación de gases y consecuentes explosiones. Si el gas se dispersa rápidamente en el aire, no hay grandes problemas de seguridad. Por ejemplo, también se genera metano en la digestión de los rumiantes (ganado bovino), y en los arrozales (el metano es también el componente principal del gas de los pantanos); ese metano habitualmente no se prende fuego y se va liberando lentamente a la atmósfera.<sup>11</sup> Los problemas surgen cuando el escape a la atmósfera se ve dificultado, y el metano se acumula, tal como puede ocurrir en rellenos sanitarios, o en minas profundas. Las mezclas con aire son explosivas cuando la concentración de metano se encuentra entre 5 y 15%, aproximadamente (límites de explosión). Una chispa, una onda de choque o cualquier fuente de temperatura elevada puede en esas condiciones generar una tragedia, y por eso la seguridad de operación de minas de carbón requiere, entre otras medidas, de un venteo del metano que se puede liberar. Cuando un sector de una mina deja de ser operado, los elevados costos de venteo hacen que sea más conveniente sellar el sector, para no permitir la emisión de metano. Las fallas en este sellado pueden ser responsables de tragedias.

11 Por supuesto, en la actualidad esos fenómenos no son inocuos, ya que contribuyen mucho a las emisiones de un gas de efecto invernadero muy potente como es el metano.

Cuando el gas contiene más de 15% de metano, se puede encender y arde, pero no explota. Las mezclas que contienen por debajo de 5% de metano, no pueden entrar en combustión. El lector interesado en el tema del mecanismo de la oxidación del metano puede consultar el libro de Glassman (1996).

También el fino polvo de carbón suspendido en el aire puede explotar, ya que es pirofórico (se puede encender al menor estímulo). En este caso los límites de explosión son menos precisos, y el control más difícil. El fenómeno ha sido responsable, ya sea por sí mismo o en combinación con la explosión de metano, de algunas de las más importantes tragedias, como la de Senghenydd o la de Courrières (ver más abajo).

## Cuadro

### Un párrafo de *El Grisú* de Baldomero Lillo

*Una llama azulada recorrió velozmente el combado techo del túnel y la masa de aire contenida entre sus muros se inflamó, convirtiéndose en una inmensa llamarada. Los cabellos y los trajes ardieron, y una luz vivísima, de extraordinaria intensidad, iluminó hasta los rincones más ocultos de la inclinada galería.*

*Pero aquella pavorosa visión sólo duró el brevísimo espacio de un segundo: un terrible crujido conmovió las entrañas de la roca y los seis hombres envueltos en un torbellino de llamas, de trozos de madera y de piedras, fueron proyectados con espantosa violencia a lo largo del corredor.*



**Figura 9. Fragmento de *El Grisú* de Baldomero Lillo (<https://ciudadseva.com/texto/el-grisu/>), foto de su autor y la carátula de su libro de cuentos mineros *Subterra***

Baldomero Lillo (1867-1923) fue un escritor chileno interesado en temas sociales.

Otra causa importante de accidentes en la minería subterránea de carbón es la inducción de fallas en las estructuras de la roca, que pueden devenir en pequeños movimientos sísmicos, con consecuentes derrumbes.

A partir de la primera revolución industrial se desarrolló una intensa explotación de las minas de carbón. Los accidentes fueron frecuentes en las explotaciones en galerías y siguen ocurriendo hasta ya entrada la tercera década del siglo XXI. De los numerosos accidentes en Gales, Inglaterra y Escocia, el más severo tuvo lugar en Senghenydd (Gales) en 1913, con más de 400 víctimas fatales. Unos años antes, en 1909, tuvo lugar un accidente muy grave en Francia, en Courrières, en el que murieron más de 1000 personas.

Canadá, con su clima relativamente riguroso, también explotó sus minas de carbón en forma intensiva, y registra también accidentes importantes. Los más severos tuvieron lugar en Springhill, Nueva Escocia. En 1891, un gran incendio del polvo de carbón en las galerías causó la muerte de más de 100 mineros. En 1956, una gran explosión ocurrió a cerca de 2.000 m de profundidad, cuando saltó una chispa y encontró polvo de carbón en contacto con aire. El accidente más severo ocurrió dos años más tarde, en 1958, un movimiento (*bump*) similar a un pequeño sismo, causado probablemente por el retiro de carbón de sus estratos geológicos a más de 1.000 m de profundidad. Murieron alrededor de 75 mineros, y la difusión mediática causó el cierre de la mina. La banda de rock U2 (Bono) cantaba el *Springhill Mining Disaster* (ver Figura 10).

Otro accidente muy famoso en Canadá ocurrió en 1873, en la mina de Drummond, con una serie de explosiones e incendios (ver Figura 10).

Springhill Mining Disaster (U2)

In the town of Springhill, Nova Scotia  
Down in the dark of the Cumberland mine  
There's blood on the coal, and the miners lie  
In roads that never saw sun or sky  
Roads—

In the town of Springhill  
They don't sleep easy  
Often the earth will tremble and roll  
When the earth is restless  
Miners die

Bone and blood is the price of coal  
Bone and blood is the price of coal

Listen to the shouts of the black faced miner  
Listen to the call of the rescue team

We have no water, light or bread  
So we're living on songs and hope instead  
Living on songs and hope instead  
In the town of Springhill, Nova Scotia  
Down in the dark of the Cumberland mine  
There's blood on the coal, and the miners lie  
In roads that never saw sun or sky  
Roads that never saw sun nor sky

In the town of Springhill  
Don't sleep easy  
Often the earth will tremble and roll  
When the earth is restless  
Miners die

Bone and blood is the price of coal  
Bone and blood is the price of coal  
Bone and blood is the price of coal



*Figura 10. Izquierda: Letra de la canción Springhill mining disaster (U2). Abajo a la derecha: el cuadro de E.J. Russell, The Drummond Colliery Disaster, 1873, (Reference no.: NSARM Library: O/S F80 C16n). Arriba a la derecha: monumento en memoria del desastre minero de Senghenydd, Gales Fotografía © Copyright Duncan and Gareth Alderson licensed for reuse under Creative Commons Licence. <http://www.aph.org.uk/photo/538677>*

Como ya se mencionó, los EE. UU. no están libres de estas tragedias. El 8 de marzo de 1924 se registró una serie de explosiones en la mina de *Carbon County*, en Utah. El origen fue el polvo fino de carbón en el aire, que se prendió fuego probablemente por desconocimiento de un inspector que buscaba fugas de metano y quiso encender su lámpara con un fósforo. Se sucedieron varias explosiones que causaron la muerte de 172 mineros (UMWA, sin fecha).

En el siglo XXI tuvo lugar la tragedia de la mina de Sago, en West Virginia, en 2006. Doce mineros murieron en una explosión que pudo ser provocada por un rayo que causó la ignición de grisú.

En la actualidad, el grueso de los accidentes mineros de carbón se registra en China, cuya producción representa alrededor del 50% del total mundial, y con ese carbón genera cerca de las dos terceras partes de su electricidad. China consume cerca de 1.000 veces más carbón que la Argentina.

El más grave de todos los accidentes de la minería del carbón de China ocurrió en abril de 1942, en la mina de Benxihu; murieron en esa ocasión más de 1500 operarios.

El más reciente de los accidentes informados en China ocurrió en Heilongjiang el 20 de mayo de 2024, y causó cinco muertes. Es sólo el último eslabón de una serie de accidentes del siglo XXI.

La minería de carbón en Argentina es muy limitada, y se concentra esencialmente en la mina de Río Turbio, en la provincia de Santa Cruz. En ella se explotan, en más de 80 kilómetros de galerías, cinco mantos de carbón. Las tareas de exploración comenzaron en 1941, y alrededor de ella se creó en 1958 la empresa Yacimientos Carboníferos Fiscales (YCF); las tareas de explotación previa estuvieron a cargo de la Dirección Nacional de Energía. Las reservas estimadas en 2017 eran de unas 26 millones de toneladas. En 1994 YCF se privatizó, y en 2002 se transformó en una empresa del estado, Yacimientos Carboníferos Río Turbio (YCRT). En 2025 se constituyó Carboeléctrica Río Turbio que absorbió los activos de YCRT. La nueva empresa no es estatal.

La situación actual de Carboeléctrica Río Turbio S.A. es transicional, incierta y en proceso de reconversión, con varios cambios estructurales importantes desde 2025, y en busca de inversores.

No por lo limitada, la actividad minera de carbón en Argentina está libre de accidentes. En junio de 2004 se registró una explosión por grisú, que causó 14 muertes. Por ese motivo en la actualidad la central termoeléctrica de la empresa, con capacidad proyectada de 240 MW se llama 14 Mineros. Sin embargo, en Río Turbio históricamente la conflictividad social pasa no tanto por la posibilidad de accidentes, sino más bien por la viabilidad económica de la actividad, puesta muchas veces en duda. Para los pobladores de la región no hay peor tragedia ambiental que el cierre de la fuente de trabajo.

La central termoeléctrica merece un párrafo aparte. Desde 2022 el primer módulo está operando y entregando energía a la red. El segundo módulo está todavía en construcción en 2025.

Los accidentes en las minas de carbón no son cosa del pasado, y los más recientes no ocurren solo en China. En Sudamérica tenemos varios ejemplos recientes: En 2023, en Cundinamarca, Colombia, murieron 21 mineros en una explosión en los túneles de una mina ubicada en ese departamento. El 20 de febrero de 2024 en una mina ilegal en Bulla Loca, Venezuela murieron alrededor de 16 mineros.<sup>12</sup>

### ***Neumoconiosis por carbón***

El otro gran fantasma para los mineros es la antracosis, o su etapa más avanzada, la neumoconiosis por carbón (en inglés, *CWP, coal worker pneumoconiosis*), el deterioro pulmonar de los mineros causada por la inhalación crónica de polvo de carbón. En inglés es conocida también como *black lung disease*, o enfermedad del pulmón negro; efectivamente los pulmones pueden volverse literalmente negros por la acumulación de partículas de carbón. Estas partículas disparan respuestas inmunes que conducen a la fibrosis masiva progresiva, que es la formación excesiva de tejido conectivo fibroso. Es una enfermedad que tiene puntos de contacto con la silicosis y con asbestosis, pero con una incidencia marcadamente mayor. Se han calculado que las muertes por CWP en el mundo en 1990 fueron 28.900 y en 2013 25.200 (GBD 2015). Estos números probablemente sub-representen las cifras de muertes globales, ya que los reportes epidemiológicos de muchos países con explotaciones de carbón dejan mucho que desear.

Frente a estos números, la incidencia de los accidentes de trabajo parece menor. Al ser una enfermedad debida a la exposición crónica, deben esperarse muchos años de buenas prácticas mineras antes de que la mortalidad disminuya. No encontré información sobre la incidencia de la CWP durante las etapas tempranas de la revolución industrial, pero los números deben haber sido dantescos.

<sup>12</sup> Si bien la minería de carbón ostenta el (des)honor de la mayor cantidad de accidentes y muerte, también se registran accidentes fatales en minería metalífera. El 31 de julio de 2025, murieron seis mineros en un accidente en la mina de cobre El Teniente, en Chile.

## El carbón en la actualidad: producción, usos y su impacto ambiental

### *Producción y usos*

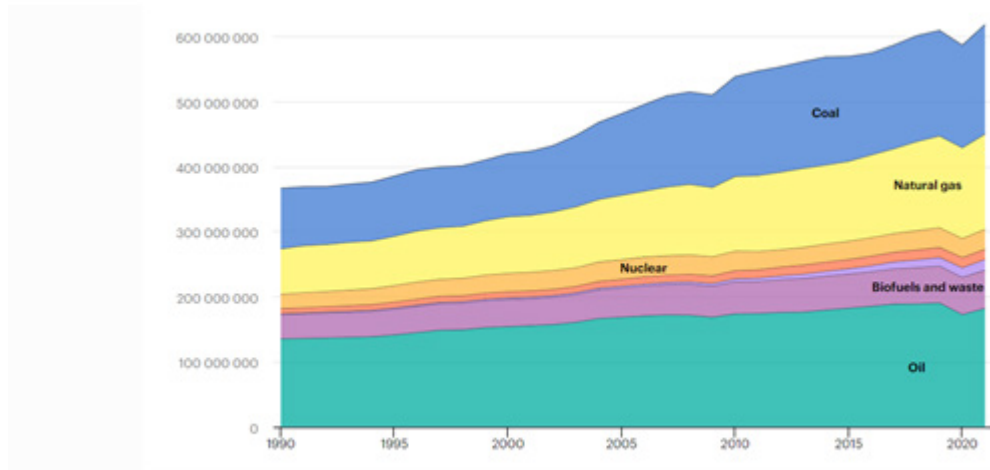
Ya no hay locomotoras ni barcos de vapor, pero el carbón sigue siendo una *commodity* que se produce en gran escala. En 2022 se produjeron 8.685 millones de toneladas en el mundo; el principal productor fue China con el 51,2% de la producción global, seguida por India con 10,8 y EE.UU. con 6,2%.<sup>13</sup> Puede parecer que la producción de EE.UU. es mucho menor, pero si se calcula la producción en toneladas por habitante, las cifras son 3,1 para China, 1,7 para EE.UU. y 0,7 para la India.

¿Para qué se usa el carbón en la actualidad? Su principal uso (del orden del 90%) es como combustible en usinas termoeléctricas; aproximadamente un tercio de la energía eléctrica global se produce a partir de carbón. También se usa como fuente primaria de energía para generar esencialmente calor. De toda la energía generada por los seres humanos, la cuarta parte se obtiene quemando carbón.

La Figura 11 muestra el origen de toda la energía consumida por la humanidad en los últimos 30 años. La escala vertical está en terajulios (TJ),  $10^{12}$  julios). La cantidad de energía generada por la quema de carbón pasó de 93 millones de TJ en 1990 a 168 millones de TJ en 2021. Las renovables (fundamentalmente eólica y solar) en ese mismo lapso pasaron de 1,5 a 17 millones de TJ. A pesar del notable aumento de más de un factor de 10, en la actualidad siguen representando una contribución menor, del orden del 10% de la generada por carbón, y de alrededor del 3% de la generación total.

13 Cifras calculadas con la información provista por Enerdata, <https://datos.enerdata.net/carbon-lignito/produccion-carbon.html>

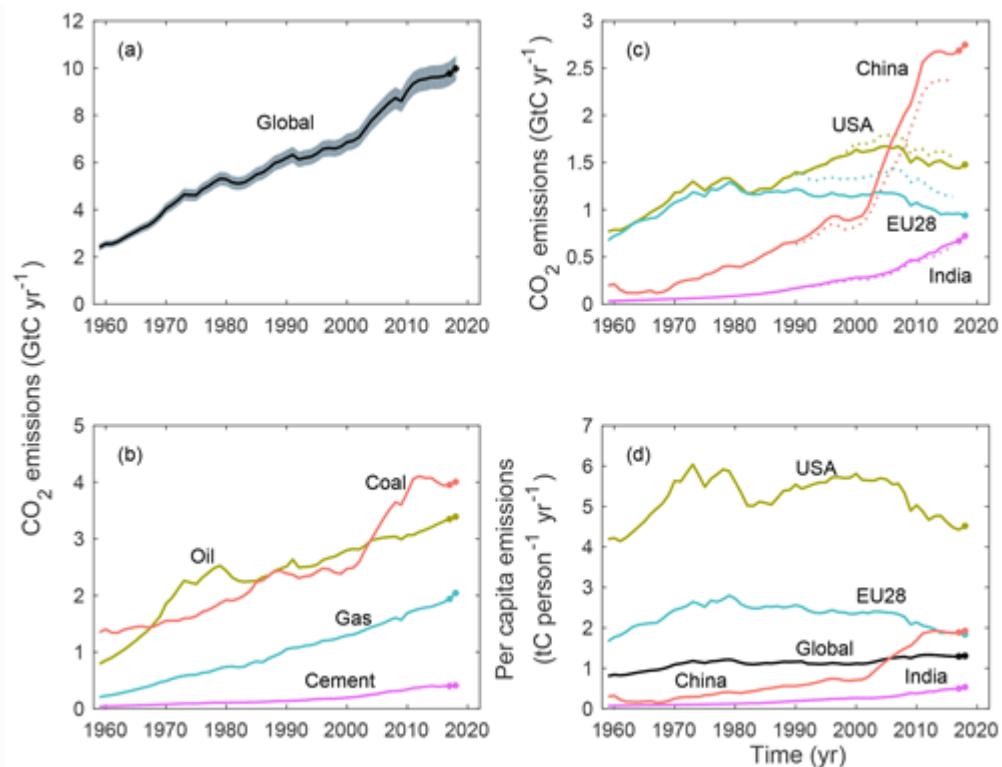




*Figura 11. Contribución de las distintas fuentes a la generación de energía mundial (2024). Fuente: iea50, Energy statistics data browser, <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>*

### ***Impacto ambiental: las emisiones de dióxido de carbono***

Las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera debidas a la combustión de carbón entre 2009 y 2018 fueron en promedio de 4.000 millones de toneladas de carbono por año (cerca de 16.000 millones de toneladas de dióxido de carbón por año), superando a las debidas a la combustión de petróleo (del orden 3.700 millones de toneladas de carbón por año). La Figura 12 (a) muestra las emisiones como gigatoneladas de carbono globales; la Figuras 12 (b) y (c) muestran las emisiones discriminadas por las fuentes del dióxido de carbono emitido y discriminadas por país respectivamente. La Figura 12(d) muestra la contribución porcentual por persona de los principales países emisores.



*Figura 12. Los tres primeros gráficos (los dos de arriba y abajo a la izquierda) muestran las emisiones de dióxido de carbono en miles de millones de toneladas de carbono por año: (a) total; (b) discriminado por la fuente del carbono emitido a la atmósfera (coal = carbón; oil = petróleo); (c) discriminado por país emisor. La última figura abajo a la derecha (d) muestra las emisiones por persona y por año, discriminadas por países, en toneladas de carbón por año y por persona (EU es la Unión Europea, compuesta por 28 países). Fuente: Friedlingstein y col. (2019).*

La contribución de la quema de carbón a la emisión de gases de efecto invernadero es como se ve muy alta, y el uso de carbón es poco eficiente si se compara la energía obtenida quemando carbón con la que se obtiene quemando hidrocarburos. Tomaremos el ejemplo extremo, el del gas natural (metano). 1 mol de metano (16 g) libera al quemarse una energía de 890,4 kJoules, mientras que la combustión de 1 mol de carbono (12g) libera 393,5 kjoules. En ambos casos se genera la misma cantidad de dióxido de carbono (1 mol, 48 g), de forma que las cantidades de energía obtenidas cuando se libera 1 g de CO<sub>2</sub> son respectivamente 18,55 para metano y 8,2 para el carbón. Los demás hidrocarburos se ubican entre ambos valores; cuanto más larga es la cadena, menor es la energía obtenida por cada gramo de CO<sub>2</sub> emitido.

Cabe aclarar que estos valores corresponden a las sustancias químicas puras. El carbón usado como combustible es de calidad variable, y se clasifica de acuerdo a ella como antracita, hulla, lignito y turba (existen clasificaciones más detalladas y precisas), cuyo poder calorífero va disminuyendo en esa secuencia, desde valores similares al del carbono puro hasta apenas alcanzar el 30% del máximo. Como conclusión, el impacto ambiental de la quema de carbón es muy alto; como combustible, es el peor emisor de CO<sub>2</sub>.

Además de su uso como combustible en centrales térmicas y en calefacción o cocción, el carbón es un insumo importante en la obtención de hierro a partir de sus minerales en los altos hornos y en la fabricación de aceros. Esta aplicación en siderurgia da cuenta del 9% del carbón extraído, la mayor parte del cual termina como CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera.

También es importante la emisión de metano a la atmósfera durante la minería de carbón. En efecto, el metano no solo se puede acumular en las galerías como ya se describió, sino que además existe una fracción importante (el total, si no se quema dentro de la mina) de emisiones fugitivas que contribuyen al efecto invernadero, ya que el metano tiene una capacidad potencial de calentamiento (*Global Warming Potential*, GWP en inglés) 21 veces superior al dióxido de carbono.

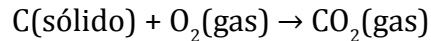
En la Figura 12(b) se puede apreciar que la fabricación de cemento tiene una contribución significativa a las emisiones de dióxido de carbono. Estas emisiones tienen dos orígenes: el combustible usa-

do para alimentar los hornos de fabricación de clinker<sup>14</sup> a 1500°C, y la descomposición de la piedra caliza en óxido de calcio y dióxido de carbono en el proceso de producción de cemento.

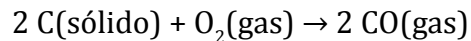
La quema de combustibles fósiles (y de carbón en particular) tiene otro impacto ambiental importante: es la primera fuente de liberación de origen antrópico de mercurio al ambiente.

### ***La combustión incompleta del carbón***

En las instalaciones fabriles como una central termoeléctrica, se garantizan las condiciones para que el carbón alcance la combustión completa, según la ecuación:



En los braseros domésticos sin embargo es fácil que haya déficit de aire en la zona de combustión, y que se produzca la quema incompleta del carbón, según la ecuación:

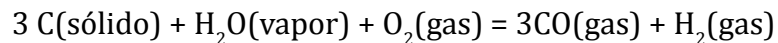


Se produce así monóxido de carbono, que es extremadamente tóxico. Los braseros en ambientes mal ventilados han sido responsables de muchas tragedias domésticas.<sup>15</sup>

### ***La gasificación del carbón***

Una fracción importante del carbón no se usa como tal, sino que se lo transforma en una mezcla de gases combustibles, en el proceso de gasificación del carbón. Se someten a temperaturas adecuadas a mezclas de carbón, oxígeno y agua. El calentamiento lo puede proveer la propia reacción de una parte del carbón con el oxígeno que está en proporciones deficientes, o se puede calentar las mezclas externamente.

La ecuación del proceso de gasificación es la siguiente:

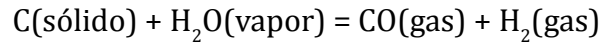


14 El clinker es el producto de cocción a 1500°C de la mezcla de piedra caliza y arcilla. El Clinker se transforma en cemento por agregado de pequeñas cantidades de yeso que mejoran las propiedades mecánicas del producto después de fraguado.



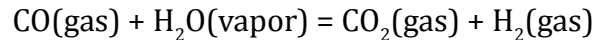
15 La combustión incompleta de cualquier combustible basado en carbono, como nafta, querosén o gas natural también produce monóxido de carbono, con las mismas consecuencias. Los gases emitidos por los caños de escape de los automóviles contienen fracciones variables de monóxido de carbono.

Este proceso usa oxígeno para mejorar la eficiencia del proceso de síntesis de gas de agua, o gas de síntesis, representado por la siguiente ecuación:

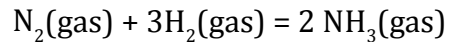


El gas de síntesis se usa como combustible en las centrales térmicas de ciclo combinado.

Una importante reacción complementaria con las anteriores es la reacción del gas de agua, que ocurre por reacción del CO con agua:



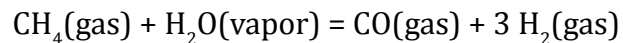
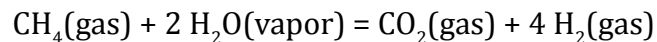
Como la separación del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub> es fácil, este método fue el que permitió obtener hidrógeno a partir del carbón para enfrentar las crecientes demandas de este gas en la industria química. En particular, alimentó la demanda del proceso de Haber-Bosch de obtención de amoníaco, insumo crucial para fabricar fertilizantes a partir de nitrógeno e hidrógeno (ver Capítulo 7):



Un aspecto interesante de la gasificación del carbón y del gas de agua en particular es que el CO<sub>2</sub> puede ser secuestrado y se evita así su emisión a la atmósfera.

Aquí hacemos un pequeño desvío para describir el origen del hidrógeno que se fabrica actualmente (ver Figura 13).

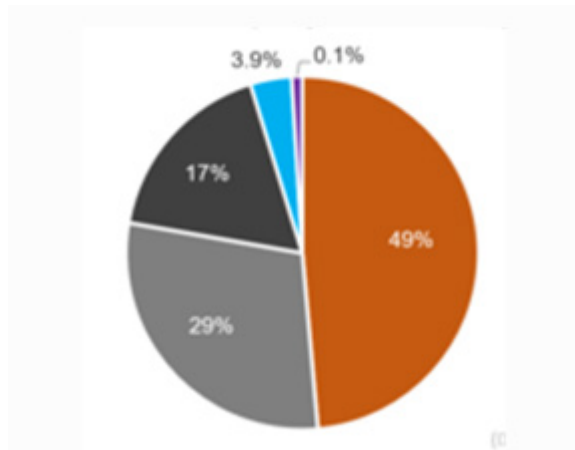
Casi la mitad se genera por una reacción similar a las que hemos descrito, pero usando gas natural (metano) como insumo en lugar de carbón. Esta reacción es conocida como reformado de metano por vapor:



Un 29% del hidrógeno se genera por reacciones similares usando petróleo (reformado de petróleo) y un 17% por gasificación de carbón. Los tres procesos dan cuenta del 96% del hidrógeno producido en la actualidad. Como se ve, el hidrógeno actual está lejos de ser un combustible limpio, ya que en su obtención se generan grandes cantidades de CO<sub>2</sub> (en masa, diez veces o más CO<sub>2</sub> que H<sub>2</sub>).

Es posible capturar este CO<sub>2</sub>, para su posterior utilización o almacenamiento. Esta práctica va en aumento, pero las cifras son limitadas. En 2024 la capacidad instalada de captura, utilización y almacenamiento de carbón (CCUS, por sus siglas en inglés) era de 50,5 millones de toneladas y en su mayor parte enfocada en reducir las emisiones de los procesos de reformado de gas natural.<sup>16</sup>

16 <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/ccus-projects-explorer>



*Figura 13. Tecnologías usadas para producir hidrógeno: en orden decreciente de importancia, reformado por vapor de metano; reformado de petróleo; gasificación de carbón; electrólisis del agua y otros métodos. Fuente: [https://en.wikipedia.org/wiki/Steam\\_reforming#/media/File:Global\\_Hydrogen\\_Production\\_by\\_Method.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Steam_reforming#/media/File:Global_Hydrogen_Production_by_Method.png) (adaptado de Dincer, I., & Acar, C. (2015)).*

La combustión del carbón también genera otros contaminantes gaseosos. En general el carbón contiene azufre y nitrógeno, con lo que su combustión genera también dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno. Antes del establecimiento de regulaciones estrictas, estos óxidos eran emitidos a la atmósfera por la chimenea, dando origen a severos problemas de contaminación atmosférica y de lluvia ácida.

## ***Los residuos sólidos de la quema de carbón***

La quema de carbón genera cenizas compuestas por sales y óxidos inorgánicos. Este residuo es alcalino y levemente abrasivo por lo que en el pasado se lo usó en reemplazo de jabón para la limpieza.

Hay dos tipos de cenizas: las que son arrastradas por los gases de la combustión (*fly ashes* en inglés), y las que quedan en el fondo de las cámaras de combustión (*bottom ashes* en inglés). Las primeras contienen principalmente dióxido de silicio, óxido férrico, óxido de calcio y óxido de aluminio. Estas cenizas se usan como aditivos en la industria del cemento (aditivos de bajo peso, que disminuyen la densidad del cemento, haciéndolo más liviano).

Las cenizas de la combustión del carbón en usinas que usan este combustible constituyen un residuo de gran volumen, que es parcialmente reciclado. Según un informe de la *American Coal Ash Association*,<sup>17</sup> en 2017 se producían en EE.UU. 35 millones de toneladas de *fly ash*, de las cuales 63,4% se usaron como insumos en diversas aplicaciones. La generación de *bottom ashes* fue de alrededor de 9 millones de toneladas, de las cuales cerca de la mitad se reciclaron. El usuario mayoritario de las cenizas es la industria del cemento.

El tema de las cenizas complicó en su momento a la Central Termoeléctrica 14 Mineros de Río Turbio. El 7 de julio de 2017 el diario Clarín informaba de un recurso judicial para detener la obra hasta que se explicara qué se iba a hacer con las 24.000 toneladas de cenizas a generarse diariamente ([https://www.clarin.com/politica/problemas-obra-vido-rio-turbio-prohiben-operar-usina-carbon-se-pa-iran-cenizas\\_0\\_Skb3eL24W.html](https://www.clarin.com/politica/problemas-obra-vido-rio-turbio-prohiben-operar-usina-carbon-se-pa-iran-cenizas_0_Skb3eL24W.html)).<sup>18</sup> Estas cuestiones ambientales están acopladas siempre a cuestiones políticas, y eso se aplica especialmente a la historia de los altos y bajos de la mina de Río Turbio.

## **Bibliografía**

Dincer, I., y Acar, C. (2015). *Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability*. International Journal of Hydrogen Energy, **40**(34), 11096.

17 <https://www.aaa-usa.org/Portals/9/Files/PDFs/2017-Survey-Results.pdf>

18 La cifra de 24.000 toneladas diarias parece exagerada si se la compara con el total producido anualmente en EE.U-

Friedlingstein, P. y col. (2019). *Global carbón budget 2019*. Earth System Science Data **11**(4), 1783-1838.

GBD (2015). *Global, regional, and national age-sex specific all-causes and cause-specific mortality for 240 causes of death, 1990-2013: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2013*. The Lancet **385**, 117-171. [https://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736\(14\)61682-2/fulltext](https://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736(14)61682-2/fulltext)

Glassman, I. (1996) *Combustion*, Tercera Edición, Academic Press.

IEA50 (International Energy Agency, sin fecha), *Energy statistics data browser*, <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>

UMWA (United Mine Workers of America, sin fecha). *Remembering the Castle Mine Disaster*, <https://umwa.org/news-media/journal/remembering-the-castle-gate-mine-disaster/>

Yacimientos Carboníferos Río Turbio, página web, <https://ycrt.gob.ar/>

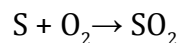
## Capítulo 3

### LAS PRIMERAS INDUSTRIAS QUÍMICAS: EL AZUFRE Y EL ÁCIDO SULFÚRICO

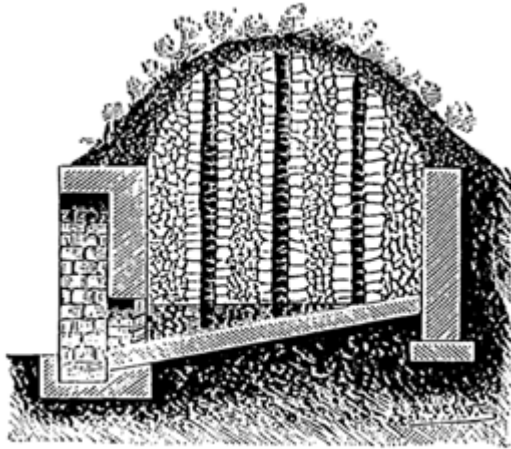
#### Historias del Azufre

La materia prima para la fabricación de ácido sulfúrico en el siglo XIX era el azufre (su símbolo químico es S). El azufre elemental es un sólido amarillo, compuesto por unidades elementales de ocho átomos (S<sub>8</sub>), aunque existen variedades con otras estructuras. Los primeros requerimientos de azufre estuvieron vinculados con la fabricación de pólvora, pero el gran auge del azufre estuvo asociado con la revolución industrial, en el siglo XIX. En esos tiempos el ácido sulfúrico se convirtió en un insumo crítico para la industria química pesada, por ejemplo para el proceso Leblanc de fabricación de carbonato de sodio. De allí la necesidad de disponer de azufre como materia prima.

En Sicilia el azufre se encontraba en estado elemental, asociado con otros minerales como piedra caliza y yeso, y para obtenerlo puro se desarrolló el proceso de los *calcaroni* (Figura 14), montículos del mineral poco compactado para permitir la circulación del aire. Iniciando un fuego con madera, pronto el propio azufre entraba en combustión:



El calor liberado fundía el resto del azufre, que escurría y era recogido en la base. Una variante a los *calcaroni* fueron los *doppioni*, usados en la región de Romaña, en la Italia central. En estos, el azufre era sublimado (pasado a vapor) en una primera caldera, y de allí transferido a un segundo recipiente, donde condensaba.



*Figura 14. Extracción de azufre por fusión (calcarone). Fuente: Bussard 1968.*

El impacto ambiental del proceso era enorme, porque las dos terceras partes del azufre se liberaba a la atmósfera como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Recién a fines del siglo XIX (1885) se dictaron regulaciones para impedir el procesamiento de mineral en época en que dañaba seriamente a los cultivos (julio, agosto y septiembre). Incluso muchos años después, el destacado líder negro de EE.UU., Booker T. Washington visitó Sicilia y escribió (traducción propia) (Washington1912):

*Por muchas millas en todas las direcciones la vegetación ha sido marchitada por el humo y los vapores venenosos de las fundiciones, y toda la comarca tiene un aspecto manchado y raquítico que resulta deprimente al mirar, especialmente cuando se tiene en cuenta la cantidad de miseria y el número de vidas humanas que ha costado crear esta condición. Nunca en mi vida he visto un lugar que parezca estar tan cerca de la descripción de la “abominación de desolación” a la que se refiere la Biblia. Hay incluso cierta grandeza en la desolación de esta comarca que hace parecer que la maldición de Dios ha caído sobre ella.*

*En este momento no estoy en condiciones de decir hasta que punto creo en el infierno físico del otro mundo, pero una mina de azufre en Sicilia es casi la cosa más parecida al infierno que espero ver en esta vida.*

La producción de azufre en Sicilia se incrementó fuertemente por la demanda de las fábricas Leblanc (ver Capítulo 4), con inversiones de capitales ingleses. La triada era tecnología francesa, materia prima italiana y capitales ingleses.

Con el correr del tiempo los sulfuros metálicos, como la pirita,  $\text{FeS}_2$  se constituyeron en la principal fuente de azufre, y España en su principal proveedor.

## Cuadro

### La explotación de azufre en la Argentina

En la Puna salteña, cerca del límite con Chile, las condiciones geológicas favorecieron la formación de depósitos de azufre, que fueron explotados desde la década de 1940 hasta 1979 en la Mina Julia, después conocida como La Casualidad, en alusión al pueblo cercano que creció con la explotación minera.

Dice el geólogo salteño Ricardo Alonso (Alonso, 2010; 2011):

*... la llamada Corrida del Cori... es una región de altos volcanes, formados por la fusión profunda de la placa de Nazca, cuyos magmas han ascendió hasta la superficie derramando coladas de lava y ceniza, que fueron apilándose unas sobre otras hasta constituir edificios estrato-volcánicos que se elevan entre 4.500 y 5.000 msnm. Todo este vulcanismo ocurrió entre 4,5 y 5 millones de años atrás aproximadamente. En los estadios finales, los gases volcánicos, ricos en azufre cristalizaron por sublimación en las cenizas volcánicas, formaron el caliche o sulfiche. En los primeros años de explotación el mineral era muy rico y estaba formado por cristales puros de azufre. Con el tiempo el contenido de azufre se fue embrechiendo. El principal depósito era la mina Julia (en homenaje a Julia*

*Cornejo) que se ubicaba en la ladera sudeste del cerro estrella (5475 m), a 512 km de la ciudad de Salta. ... La planta de La Casualidad se ubicaba a 4.200 msnm. Durante las décadas de 1940 y 1950 el establecimiento azufrero produjo a razón de 10.000 toneladas por año y esto comenzó a aumentar hasta llegar a principios de la década de 1970 a 20.000 toneladas, que fue el pico máximo de producción registrado. Téngase en cuenta que se producía azufre refinado al 99,7% de pureza.*



*Figura 15. En la actualidad La Casualidad es un pueblo fantasma, y la mina está abandonada.*

*Fuente: Wikipedia Commons.*

*[https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Casualidad\\_C\\_15.jpg&oldid=213317181](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Casualidad_C_15.jpg&oldid=213317181).*

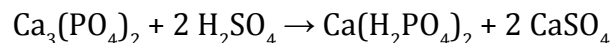
A fines del siglo XIX hubo un resurgimiento del uso de minerales de azufre, en particular por el hallazgo de grandes yacimientos subterráneos de piedra caliza porosa con azufre en EE.UU., que se extraían mediante el proceso Frasch. En este proceso, se hacen perforaciones con tres tubos concéntricos. Por el más externo se inyecta agua a presión a temperaturas superiores a la de la fusión del azufre (115°C), y el azufre líquido es llevado a la superficie por el tubo siguiente, impulsado por aire a presión inyectado por tubo central.

Posteriormente se encontró un recurso más abundante y barato: en la actualidad, la principal fuente de azufre es el gas natural, que puede contener tenores importantes de sulfuro de hidrógeno  $H_2S$ . Este sulfuro de hidrógeno es oxidado en forma controlada con oxígeno, usando catalizadores metálicos.

Para aquellos interesados en la historia del azufre, se recomienda el libro de Kutney (2023).

### Ácido sulfúrico

El principal producto industrial derivado del azufre es el ácido sulfúrico, que se usa en muchos procesos, muy especialmente en la síntesis de fertilizantes, que consume el 60% de la producción. Con él se fabrica ácido fosfórico, base de la síntesis de muchos fertilizantes, o el *superfosfato*  $(Ca(H_2PO_4)_2)$ , obtenido tratando fosfato de calcio con ácido sulfúrico:



El tema se trata en el Capítulo 7.

También se usa ácido sulfúrico en la industria petroquímica, en el tratamiento y beneficio de minerales, en la obtención de pigmentos, detergentes y plásticos.

En 2023 se estimaba la producción anual de ácido sulfúrico en 285 millones de toneladas; es la sustancia química que se fabrica en más grandes cantidades. La producción argentina es comparativamente pequeña: en 2023 fue de 157.000 toneladas, mientras que la capacidad instalada era de unas 320.000 toneladas anuales. Las principales empresas productoras fueron Nouryon, ubicada en San Lorenzo, provincia de Santa Fe con una capacidad instalada de unas 145.000 toneladas, Meranol (ex Atanor), en su planta de Dock Sud capaz de producir unas 100.000 toneladas y Fabricaciones Militares, en Río Tercero, Córdoba, con una capacidad de alrededor de 36.500 toneladas.

En Argentina el consumo es mayor que la producción, y la demanda adicional es cubierta en parte por importaciones, especialmente desde Chile. La Figura 16 muestra la evolución de la producción y del consumo



*Figura 16. Producción, importación y consumo aparente de ácido sulfúrico en la Argentina entre 2019 y 2023. Fuente: Emilio López King, Minería del litio. ¿Cual será la demanda de químicos clave para la industria del litio en los próximos años? [https://litio.com.ar/mineria-de-litio-cual-sera-la-demanda-de-quimicos-clave-para-la-industria-del-litio-en-los-proximos-anos/?utm\\_source=chatgpt.com](https://litio.com.ar/mineria-de-litio-cual-sera-la-demanda-de-quimicos-clave-para-la-industria-del-litio-en-los-proximos-anos/?utm_source=chatgpt.com).*

El escritor Joaquín Gómez Bas recuerda el paisaje de Sarandí y su fábrica La Sulfúrica en el libro *Barrio Gris* (Gómez Bas, 2012):

*La Sulfúrica, vieja fábrica de ácidos que alardeaba de su desprecio por las municipales leyes higiénicas vomitando desde su petisa chimenea vaharadas de azufre quemado que carcomían las chapas de zinc de los tejados y arañaban los bronquios del vecindario.*

### Historia de la producción de ácido sulfúrico

El uso masivo del ácido sulfúrico se remonta a las postrimerías del siglo XVIII, y toma vuelo en el siglo XIX. El famoso químico Justus von Liebig decía (von Liebig, 1843):

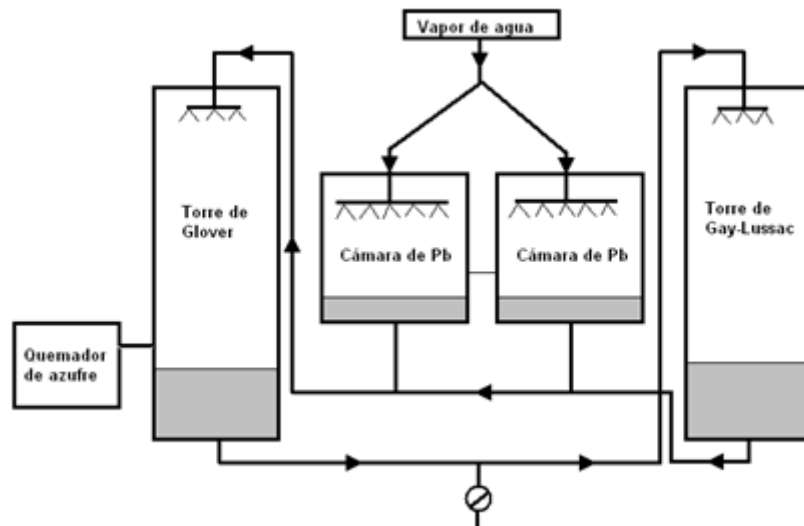
*... Bien podemos juzgar la prosperidad comercial de un país a partir de la cantidad de ácido sulfúrico que consume*

El ácido sulfúrico era una materia prima esencial para el proceso Leblanc de fabricación de carbonato de sodio (ver Capítulo 4). Para ello debía fabricarse a partir del azufre y, como era difícil de transportar, las plantas para producirlo usualmente se montaban junto a las del proceso Leblanc.

La primera etapa es siempre la obtención de dióxido de azufre por combustión de azufre o también por oxidación de la piritita  $\text{FeS}_2$ . La etapa clave es la siguiente, la oxidación del dióxido a trióxido, y su incorporación al agua para formar las soluciones concentradas de ácido sulfúrico. La oxidación controlada requiere de un catalizador.

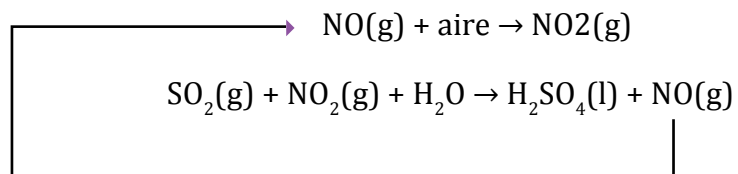
En el método inicial, desarrollado en Inglaterra por John Roebuck en 1746, se quemaba azufre para obtener el dióxido y este se absorbía en agua en presencia de oxígeno y de óxidos de nitrógeno que catalizan la oxidación. El recipiente era una caja de plomo ya que el ácido sulfúrico frío no lo ataca mayormente.

La Figura 17 muestra un esquema del método de las cámaras de plomo en sus versiones más evolucionadas:



*Figura 17. El método de las cámaras de plomo. Fuente: Baggio y col. (2012)*

Se hace pasar dióxido de azufre, monóxido de nitrógeno, aire y agua y en las cámaras de plomo se obtiene ácido sulfúrico de 60-70% de concentración. El catalizador gaseoso se debe recuperar en la cámara para reciclarlo. Las ecuaciones simplificadas que describen el proceso son:



El método de las cámaras de plomo ha sido reemplazado en la actualidad por el método de contacto, que produce un ácido mucho más concentrado. En este procedimiento se usa un catalizador sólido; originariamente se desarrolló el proceso a mediados del siglo XIX usando platino como catalizador. En la actualidad se usa pentóxido de vanadio que es más barato y menos susceptible al envenenamiento con pérdida de su poder catalítico. Este método produce ácido sulfúrico al 98%.

### **Impacto ambiental del ácido sulfúrico**

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte, y como tal muy agresivo. Su manipulación debe hacerse con cuidado, ya que es agresivo a la piel, a los ojos, y en caso de ingesta, agresivo a las mucosas y órganos internos. Sin embargo, en el ambiente es rápidamente neutralizado con los álcalis ambientales (especialmente los carbonatos), por lo que no es en absoluto persistente. Toda su acción tóxica aguda tiene que ver con su acidez, es decir con la liberación protones, y poco que ver con el anión sulfato. Sin embargo, éste, si se acumula en niveles importantes en el agua, la vuelve no apta para el consumo humano: niveles del orden de 700-1000 mg/L de sulfatos producen diarreas en seres humanos. El Código Alimentario Argentino en su Capítulo XII, Artículo 982 establece un límite de 400 mg/L para el contenido de sulfatos en el agua potable de suministro público y de uso domiciliario; el Artículo 983 establece el límite de 500 mg/L para el agua de bebida envasada, y el 985 establece 600 mg/L como límite para las aguas minerales. También existen regulaciones sobre los tenores de sulfato en las aguas liberadas al ambiente. Por ejemplo, para la descarga de efluentes cloacales a cursos de agua,

la Ley 11820 (y sus modificaciones por Ley 12292) de la Provincia de Buenos Aires establece un límite de 16302 mg/L de sulfatos. Como conclusión, la contaminación por sulfato de las aguas no es un problema muy importante.

Volvamos al ácido sulfúrico. La Ley 7722/07 de la Provincia de Mendoza, referida a la *Prohibición del Uso de Sustancias Químicas* establece en su Artículo 1º:

*A los efectos de garantizar debidamente los recursos naturales con especial énfasis en la tutela del recurso hídrico, se prohíbe en el territorio de la Provincia de Mendoza, el uso de sustancias químicas como cianuro, mercurio, ácido sulfúrico, y otras sustancias tóxicas similares en los procesos mineros metalíferos de cateo, prospección, exploración, explotación y/o industrialización de minerales metalíferos obtenidos a través de cualquier método extractivo.*

Como se ve, la prohibición se refiere a su uso en la industria minera, tema que tratará en el Capítulo 5.

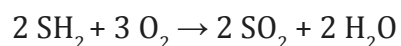
La ley provincial 7722/07 equipara el cianuro con el ácido sulfúrico. He tratado el tema del cianuro en otro artículo (Blesa 2012), lo volveremos a mencionar en el Capítulo 5: es un tóxico agudo con muy serias consecuencias inmediatas en caso de volcado accidental. La lista también incluye al mercurio, un riesgoso tóxico ambiental (también tratado en el Capítulo 5). El ácido sulfúrico es una sustancia agresiva, como todos los ácidos fuertes pero es habitualmente neutralizado antes de ser liberado al ambiente. En caso de accidentes por ruptura de diques de cola, el severo impacto ambiental es causado por los metales, no por el ácido sulfúrico, aunque en última instancia dichos metales fueron disueltos por acción del ácido. En mi opinión, la prohibición total del uso de ácido sulfúrico en minería constituye una restricción exagerada a una actividad que, llevada a cabo con precauciones y controles adecuados, puede ser valiosa.

Entonces, ¿el impacto ambiental del ácido sulfúrico es bajo? Si hablamos del ácido sulfúrico manufacturado por los seres humanos, en mi opinión en efecto el impacto de derrames accidentales es bajo, o por lo menos de control relativamente fácil. Es distinto el caso del ácido sulfúrico que se forma en el ambiente a partir de emisiones naturales o antrópicas de contaminantes. En este sentido hay dos

casos muy claros que generan un impacto ambiental importante: los drenajes ácidos de minas, y la lluvia ácida.

### ***Lluvia ácida***

La atmósfera contiene cantidades importantes de sulfuro de hidrógeno provenientes de la descomposición de materia orgánica en ambientes terrestres, humedales y marítimos. El sulfuro de hidrógeno puede oxidarse en parte, esencialmente por el ozono, contaminante importante de de la troposfera:



Sin embargo, no es esa la principal causa de la lluvia ácida. La causa principal es el dióxido de azufre generado por los seres humanos. La actividad industrial aporta una pequeña fracción, y la fuente principal es la combustión de carbón y de derivados del petróleo y del gas.

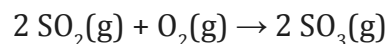
La combustión de derivados del petróleo y del gas genera esencialmente dióxido de carbono y agua. El carbón a su vez genera mayoritariamente dióxido de carbono. Sin embargo, tanto el carbón como el gas natural, las naftas, y más aún el gasoil y fracciones más pesadas del petróleo contienen azufre en mayor o menor cantidad, en forma de sulfuros metálicos o sulfuros orgánicos, R-SH.

Durante la combustión estos sulfuros se transforman en dióxido de azufre. Tomemos por ejemplo un compuesto orgánico muy sencillo, el metanotiol (o metilmercaptano):

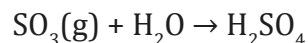


En el aire, el dióxido de azufre se puede oxidar dando trióxido de azufre. Como ambos óxidos se pueden encontrar presentes, a veces se habla del contenido de SO<sub>x</sub> del aire (x = 2 o 3).

En fase gaseosa, los oxidantes capaces de realizar este proceso son el ozono y el peróxido de hidrógeno. El oxígeno también es capaz de realizar la oxidación en presencia de catalizadores en la superficie de las gotitas de agua presentes en la atmósfera



El trióxido de azufre es muy soluble en agua, por lo que en contacto con ésta genera rápida e irreversiblemente ácido sulfúrico:



El agua que interviene está en la atmósfera, por ejemplo en forma de muy pequeñas gotitas en la niebla o en las nubes.

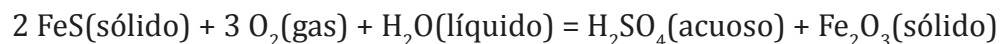
Cuando llueve, ese ácido sulfúrico llega a la superficie y produce una serie de efectos deletéreos sobre las propiedades físicas y químicas de los suelos. Entre las propiedades físicas afectadas están la estructura, la textura, la porosidad, la capacidad hidráulica y el potencial de erosión. Las propiedades químicas afectadas incluyen la capacidad de intercambio catiónico y aniónico, la salinidad, el pH, la capacidad de regulación de la acidez y el contenido de materia orgánica. Estos cambios afectan la fertilidad y potencial agronómico de los suelos, así como también su capacidad de soportar sistemas ecológicos complejos. El ácido también es capaz de movilizar por disolución metales tóxicos que están presentes como óxidos o sulfuros insolubles. En sistemas acuáticos, como lagos y ríos, puede producir una disminución tan importante del pH que afecta e incluso inhibe totalmente la vida acuática.

La lluvia ácida también produce daños al patrimonio cultural, especialmente a esculturas al aire libre y fachadas de edificios.

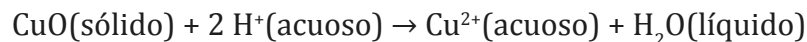
En síntesis, la lluvia ácida es un problema ambiental importante asociado al ácido sulfúrico, pero no a su manufactura sino a la quema de combustibles fósiles (ver Capítulos 2 y 6).

### ***Lixiviado ácido de colas de minería***

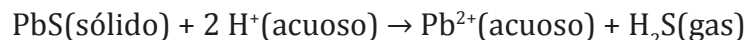
En la extracción de minerales, se generan colas que quedan expuestas a la acción de los agentes atmosféricos y del agua. En esas condiciones se produce la lixiviación de los sulfuros metálicos, que por oxidación (muchas veces mediadas por microorganismos) puede generar ácido sulfúrico:



El ácido sulfúrico así generado puede disolver otros óxidos y sulfuros de metales tóxicos, y las aguas se contaminan fuertemente con estos metales. Por ejemplo, para el óxido de cobre:



Para el sulfuro de plomo:

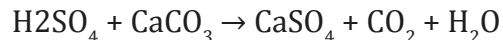


Los iones metálicos disueltos son tóxicos, y su presencia en las aguas está regulada, en función del uso que tendrá la misma (por ejemplo, para consumo humano, para consumo de ganado, para sustento de la vida acuática, para recreación, para riego, para uso industrial, para piscicultura, etc.).

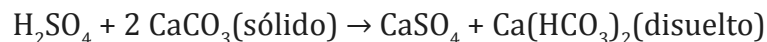
Hay muchos ejemplos de accidentes, algunos de ellos severos, por rotura de diques de cola y liberación de lodos tóxicos que contienen metales al ambiente. Este problema excede claramente al ácido sulfúrico, aunque el uso de esta sustancia está muy asociado a la generación de los líquidos y lodos contenidos en los diques de cola. Este tema fue tratado en detalle en Sarudiansky (sin fecha) y Blesa (sin fecha); ver también Capítulo 5.

### ***Evaluación global del impacto ambiental de la fabricación de ácido sulfúrico***

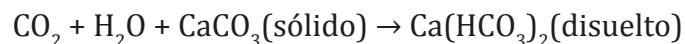
Desde el punto de vista más global, un posible problema en la actualidad es el destino final de la acidez en el ambiente. Las casi 300 millones de toneladas fabricadas a partir de azufre, oxígeno y agua generan acidez previamente inexistente, que debe neutralizarse en algún momento, y la sustancia alcalina ambiental principal es el carbonato de calcio. Si todo el ácido sulfúrico fabricado fuera eventualmente neutralizado por el carbonato de calcio, se producirían del orden de 130 millones de toneladas de dióxido de carbono por año, cantidad no muy lejana a la totalidad de las emisiones anuales de un país como Venezuela en 2017 (146 millones de toneladas).



Alternativamente, el ácido sulfúrico puede neutralizar solo parcialmente al carbonato de calcio, produciendo bicarbonato. Ello no implica liberación de dióxido de carbono, pero sí acidificación de las aguas de mar y disoluciones de las formaciones coralinas:



Esta acidificación del agua de mar es una contribución menor en comparación con la producida por las emisiones de dióxido de carbono:



## Bibliografía

M.A. Blesa, *La Industria Química y la Contaminación: Evolución de la Producción de Soda Solvay* <https://aargentnapciencias.org/grandes-temas-ambientales/la-industria-quimica-pesada-y-la-contaminacion-evolucion-de-la-produccion-de-soda-solvay/>

Bussard, D. (1968). *Leçons élémentaires de chimie.djvu/68*. [https://fr.wikisource.org/wiki/Page:Bus-sard,\\_Dubois\\_-\\_Le%C3%A7ons\\_%C3%A9l%C3%A9mentaires\\_de\\_chimie.djvu/68](https://fr.wikisource.org/wiki/Page:Bus-sard,_Dubois_-_Le%C3%A7ons_%C3%A9l%C3%A9mentaires_de_chimie.djvu/68)

Washington, Booker T. 1912). *The Man Farthest Down*, Doubleday, New York; <https://archive.org/details/manfarthestdownr00wash/page/n10>.

Alonso, R.N. (2011) *Diario El Tribuno, 22 de mayo de 2011*, <https://www.tribuno.com/salta/nota/2011-5-22-19-25-0-historia-del-azufre-en-salta>.

Alonso, R.N. (2010). *Historia de la minería de Salta y Jujuy, siglos XV a XX*, Mundo Gráfico Salta Editorial, Ediciones del Bicentenario, ISBN 978-987-1618-19-4, 332 p. Salta, 2010.

Kutney, G. (2013) *Sulfur: History, Technology, Applications & Industry*, ChemTech Publishing. Para una vista previa del libro, ver: [https://books.google.com.ar/books?id=O4rzzkUQyzIC&pg=PA12&lpg=PA12&dq=Kutney+sulfuric+acid&source=bl&ots=9BjytQhTnj&sig=ACfU3U1\\_qxEiDnw5YP-](https://books.google.com.ar/books?id=O4rzzkUQyzIC&pg=PA12&lpg=PA12&dq=Kutney+sulfuric+acid&source=bl&ots=9BjytQhTnj&sig=ACfU3U1_qxEiDnw5YP-)

[fN6nb9PItcLMqfQw&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwio2d\\_C1MnlAhUNJ7kGHYnZDp4Q6AEwDHoE-CAoQAQ#v=onepage&q=Kutney%20sulfuric%20acid&f=false](https://www.google.com/search?q=Kutney%20sulfuric%20acid&rlz=C1MnlAhUNJ7kGHYnZDp4Q6AEwDHoE-CAoQAQ#v=onepage&q=Kutney%20sulfuric%20acid&f=false)

Feliz, M. (sin fecha), *La sulfúrica*, <https://estrucplan.com.ar/la-sulfurica/>

Gómez Bas, J. (2012). *Barrio Griis*. Ver ;<https://lasletrasdelquilmero.blogspot.com/2012/06/barrio-gris-de-joaquin-gomez-bas.html>

von Liebig, J. (1843) *Familiar Lectures in Chemistry*, 1843. Disponible en: [https://es.wikiquote.org/wiki/Justus\\_von\\_Liebig#cite\\_note-3](https://es.wikiquote.org/wiki/Justus_von_Liebig#cite_note-3).

Baggio, S., Blesa M.A. y Fernández, H. (2012). *Química Inorgánica. Curso Teórico-Práctico*. 3ª Edición: UNSAM Edita, 391 p. ISBN 978-987-1435-51-7

Copper Development Association, *Copper Mining and Extraction: Oxide Ores*. Ver: <https://copperalliance.org.uk/knowledge-base/education/education-resources/copper-mining-extraction-oxide-ores/>

Blesa M.A. (2012). *Historia natural y cultural del cianuro. Datos y reflexiones sobre el uso del cianuro en minería*. Ciencia e Investigación **62(1)**, 21-41. <https://aargentinapciencias.org/publicaciones/revista-resenas/revista-cei-tomo-62-no-1-2012/>

Sarudiansky, R. (sin fecha) *Los diques de cola*, en M.A. Blesa, *Grandes Temas Ambientales*. Asociación Argentina para el Progreso de la Ciencia, <https://aargentinapciencias.org/grandes-temas-ambientales/mineria-y-ambiente-3/>

Blesa, M.A. *Accidentes ambientales en minería*, en M.A. Blesa, *Grandes Temas Ambientales*. Asociación Argentina para el Progreso de la Ciencia, <https://aargentinapciencias.org/grandes-temas-ambientales/mineria-y-ambiente-4/>.

## Capítulo 4

### **LAS PRIMERAS INDUSTRIAS QUÍMICAS: EL CARBONATO DE SODIO**

La producción de bienes en los albores de la Revolución Industrial que tuvo lugar a fines del siglo XVIII y principios del XIX apuntó en Gran Bretaña a la máquina de vapor y al carbón para alimentarla, como describimos en el Capítulo 1.

La Química fue partícipe necesaria de la Revolución Industrial. Antes de su irrupción, las tecnologías químicas estaban centradas en el jabón, el vidrio, las cerámicas, los textiles, además de, por supuesto, los metales –principalmente hierro y cobre.

Dos insumos básicos, los primeros que dieron lugar a la industria química pesada, fueron un ácido y un álcali: el ácido sulfúrico y la sosa (carbonato de sodio). Del primero trata el Capítulo 3. Este Capítulo 4 describe la historia del carbonato de sodio, o sosa. Ambas historias en realidad de entrecruzan, como quedará en evidencia al hablar del proceso Leblanc.

La sosa era un insumo crítico para fabricar jabón y vidrio. Y la historia de cómo se fue resolviendo la disponibilidad de este insumo es en buena medida la historia de los comienzos de la industria química pesada, y ocurrió en Francia, en medio de la Revolución Francesa.

En esa época la química académica “de los profesores”, como la llaman Bensaude-Vincent y Stengers (1997), comenzó a sentar las bases racionales para comprender la naturaleza de las sustancias que componen el mundo natural; allí resonaba fuertemente el nombre de Lavoiser. Curiosamente –o no tanto- esos avances tuvieron poca influencia sobre los desarrollos de la tecnología química de la sosa, desarrollos que a su vez en cambio impactaron a la química de los profesores. La tecnología se desarrollaba antes que la ciencia. La descripción científica de los fenómenos que tenían lugar en los procesos tecnológicos vino a posteriori.

## El problema de la sosa a fines del siglo XVIII

Los egipcios ya habían usado el carbonato de sodio, aprovechando los yacimientos de natrón que tenían a su alcance. El natrón es un carbonato de sodio decahidratado, y su uso permitía generar los medios alcalinos necesarios en varios procesos. Es interesante notar que hasta entrado el siglo XVIII salitre y sosa eran a menudo confundidos. El primero es, en términos actuales nitrato de potasio (ver Capítulo 7), y la sosa es carbonato de sodio. Esta confusión es en parte responsable de que las palabras nitrato y natrón estén vinculadas etimológicamente. El símbolo químico del sodio Na, proviene del nombre latino *natrium*.<sup>19</sup> Esta confusión, esta falta de conocimientos de química que ahora son elementales, realza el logro de Leblanc discutido abajo.

En el siglo XVIII la escala de producción de ciertos bienes, los mencionados arriba, fue tomando una envergadura importante. Describiré brevemente la fabricación de vidrio y de jabón.

### El vidrio

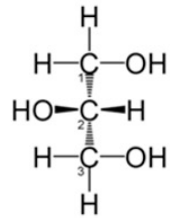
El 90% del vidrio que se fabrica es el llamado vidrio común (*soda lime glass* en inglés) que contiene 70-75% de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y el resto lo componen los óxidos de sodio, calcio, aluminio y magnesio. Se obtiene a partir de mezclas fundidas de arena (que provee la sílice) y piedra caliza (carbonato de calcio, que aporta el óxido de calcio), a las que se puede agregar carbonato de magnesio y/o alúmina (óxido de aluminio); para poder fundir la mezcla a temperaturas moderadas (del orden de 1500-1600°C) es imprescindible agregarle carbonato de sodio como fundente. De allí la necesidad de cantidades crecientes de sosa.

### El jabón

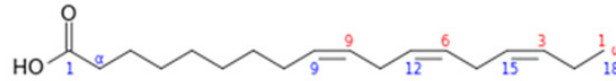
El jabón se obtiene a partir de las grasas (en particular el sebo, extraído de bovinos u ovinos) por el proceso de saponificación. Las grasas son ésteres triglicéridos de ácidos grasos de cadena larga. La saponificación rompe las uniones éster generando sales sódicas de los ácidos grasos y glicerina.

El jabón es químicamente la sal sódica de los ácidos grasos. La Figura 18 muestra las fórmulas químicas de las sustancias involucradas.

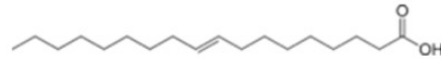
19 Como nota al margen, es también fascinante la historia geopolítica del salitre, ahora en el contexto de América del Sur: Chile, Perú y Bolivia). La misma se discute en el Capítulo 7.



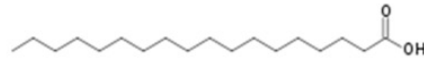
Glicerina



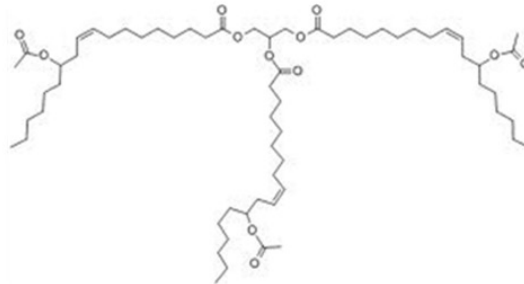
Ácido  $\alpha$ -linoleico (un ácido graso omega 3)



Un ácido graso trans



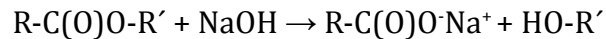
Ácido esteárico (un ácido graso saturado)



Un triglicérido, resultante de la unión de una molécula de glicerina con tres ácidos grasos

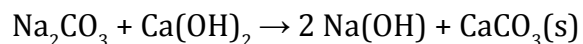
**Figura 18. Glicerina, varios ácidos grasos y un triglicérido. Tomado de Blesa y Cicerone (2020)**

Para la reacción de saponificación se necesita soda cáustica (hidróxido de sodio, NaOH). La saponificación implica la ruptura de las uniones éster, con liberación de la glicerina por un lado y de la sal sódica de los ácidos grasos por otro.



(sebo) + (soda cáustica) → (jabón) + (glicerina)

En la actualidad, la soda cáustica es producida en los procesos de electrólisis de soluciones concentradas de cloruro de sodio, como se describe en el Capítulo 5, pero en el siglo XVIII se obtenía por reacción del carbonato de sodio disuelto en agua con hidróxido de calcio (cal apagada):



Para la fabricación de jabón la sosa era pues un insumo fundamental.

### ***Fuentes de sosa antes de la revolución industrial***

En la naturaleza hay mucho carbonato de calcio (piedra caliza, mármol, corales) y mucho cloruro de sodio, especialmente en el agua de mar como *sal marina*, y en los yacimientos formados por evaporación de mares (los salares, que son *evaporitas*). Pero no hay mucho carbonato de sodio, por lo menos en Europa. A fines del siglo XVII los únicos yacimientos conocidos eran los de Egipto, y la distancia encarecía demasiado su transporte. En la actualidad se conocen y se explotan yacimientos importantes en EE.UU. y en Turquía de un mineral vinculado con el natrón, la trona, del cual hablaremos más adelante.

Durante el siglo XVIII, el mejor carbonato de sodio disponible en Europa se obtenía de las cenizas provenientes de la quema de vegetales, en especial de *barrilla* que crecía muy bien en varias zonas de España. Las barrillas son un serie de vegetales que incluyen en especial la barrilla borde (*Salsola kali*). Este nombre entre paréntesis refleja su vinculación con la sal (*Salsola* deriva del latín *salsus*, salado) y con la sosa (*kali* deriva del árabe *qali*, que significa sosa). La palabra álcali tiene la misma etimología.



**Figura 19. Salsola kali. Fuente: Wikipedia, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Salsola\\_kali\\_habito.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Salsola_kali_habito.jpg)**

Girón Pascual (2018) cita las palabras de Howell, quien en 1621 decía:

*Esta barrilla es un extraño tipo de planta que crece aquí [en Alicante] con la mayor perfección que en cualquier otro lugar de la superficie de la tierra. Los venecianos la usan, por lo tanto, es una mercancía gracias a la cual esta ciudad costera subsiste, ya que es uno de los ingredientes necesarios para hacer el mejor jabón de Castilla.*

Los cultivos de barrilla eran muy importantes en España hasta bien entrado el siglo XVIII. Era un cultivo de secano, con buen rendimiento de barrilla en tiempos secos que a veces se rotaba con trigo para aprovechar tiempos húmedos.

La producción de vidrio y jabón estaba muy extendida en diversas ciudades de Europa, que se alimentaban en buena medida de la barrilla española, aunque también usaban productos locales. Los

cristales de Murano, por ejemplo, se fabricaban con cenizas de barrilla. La ciudad de Savona –ahora un pequeño poblado pero en sus tiempos de esplendor una importante ciudad de la Liguria italiana– cuyo nombre se asocia (sin fundamentos) con la invención del jabón (*sapo, saponis* en latín), también usaba barrilla española para fabricar jabón.

Y para ver que hay cosas que no cambian con los siglos, leamos la advertencia de Rodríguez de Campomanes (1750):

*La barrilla y sosa ¿para qué permitir su extracción no siendo en jabón y vidrios fabricados, embarcándoles en bajeles españoles para vender de cuenta de éstos en los mismos países extranjeros?*

Cualquier similitud con las opiniones actuales sobre las exportaciones de litio no es pura coincidencia.

En Gran Bretaña, la fuente principal de sosa era el *kelp* (la palabra española es quelpo), que es un alga parduzca de grandes dimensiones que crece en aguas someras ricas en nutrientes.<sup>20</sup> Las cenizas del *kelp* cosechado en las costas de Escocia proveían de álcali a las fábricas de jabón y vidrio de Gran Bretaña. Su calidad era inferior a la de las cenizas de barrilla –contenía del orden de 10-15% de sosa, en comparación 25-30% de la barrilla. Sin embargo, daba empleo estacional a muchos trabajadores escoceses, que cosechaban unas 25.000 toneladas anuales de *kelp*. Esta producción estaba protegida por las barreras arancelarias para la importación de cenizas de barrilla (Kiefer, 2002).

El contexto geopolítico de la época –fines del siglo XVIII principios del siglo XIX– está marcado en Francia por los fuertes cimbronazos de la revolución francesa y la posterior toma del poder por Napoleón Bonaparte. Internacionalmente, el contexto marcaba una fuerte rivalidad entre Inglaterra y la Francia revolucionaria y napoleónica. España, tradicional aliado de Francia se vio invadida y ocupada por Francia en 1808 con la excusa de atacar Portugal, aliado de Inglaterra. El resultado fue la trágica guerra de la independencia, retratada por Francisco de Goya, y en la cual participó José de San Martín antes de su regreso al Río de La Plata en 1812. En ese contexto, no existían condiciones para el comer-

20 El término *kelper* que se usa en Argentina para referirse a los isleños de Malvinas (a veces con connotaciones despectivas), se origina precisamente en el nombre de esas algas. Según algunas fuentes, el motivo es la abundancia de esas algas en las costas malvinenses, aunque cabe notar también que el nombre Falkland remite a un poblado escocés, probablemente en la región de los cultivadores de *kelp* descritos en este artículo.

cio internacional de bienes, y eso reforzaba la necesidad de encontrar reemplazos para los insumos importados críticos, como los álcalis de las cenizas de vegetales o algas.

### ***La convocatoria de la Academia Real de Ciencias de Francia***

La creciente actividad industrial del vidrio y del jabón llevó a la Academia Real de Ciencias a ofrecer en 1781 -unos pocos años antes de la revolución que comenzaría en 1789- un premio a quien desarrollara un proceso para fabricar en Francia un producto que reemplazara a la barrilla. Era todavía la época del rey Luis XVI. En las palabras de la Academia:

*Hallar el procedimiento más simple y más económico para descomponer en grandes cantidades las sales de mar, extraer el álcali que le sirve de base en su estado de pureza, desprendido de toda combinación ácida o de otro tipo, sin que el valor de este álcali mineral exceda el precio del que se extrae de las mejores fuentes extranjeras.<sup>21</sup>*

21 Citado por Bensusaude-Vicent y Stengers (1997)

La alusión a los costos del proceso y a su escala indican que estamos muy lejos de la “química de los profesores”, la que estaba desarrollando en simultáneo entre otros Antoine Lavoisier, y que buscaba entender la naturaleza del mundo material que nos rodea. La Academia está hablando de lo que ahora llamamos Química Industrial. La alusión a las fuentes extranjeras muestra que la geopolítica no era ajena a los intereses de la Academia.

## **Cuadro**

### **Los nombres del carbonato de sodio**

Clasificar a la materia que nos rodea, dándole nombres que tengan correspondencia biunívoca –una sustancia, un nombre, o por lo menos un nombre, una sustancia- no fue tarea trivial, y desbrozar ese camino fue en parte lo que le dio entidad a la química como disciplina científica.

El pionero en esa tarea fue Lavoisier, y de sus primeras precisiones se fueron construyendo sistemas cada vez más precisos y complejos. Las reglas actuales de la nomenclatura química las

establece la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada –IUPAC por su nombre inglés. El carbonato de sodio es con más precisión trioxocarbonato(IV) de sodio, nombre que nadie usa y carbonato de sodio sigue siendo un descriptor adecuado de la sustancia cuya fórmula es  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En la actualidad también se sabe que el carbonato de sodio puede existir en forma anhidra, o con una o diez moléculas de agua de cristalización. Precisamente el mineral natrón tiene la composición  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

En el siglo XVIII lo que se conocía era una sustancia alcalina que se extraía de las cenizas de ciertas plantas, la ceniza de soda (*soda ash*), o simplemente barrilla (ver texto principal) como ingrediente fundamental para la manufactura de vidrio y de jabón. En ese contexto de conocimientos fue que Leblanc “inventó” una sustancia, la *ceniza de soda artificial* cuyas propiedades eran adecuadas para reemplazar a las cenizas de soda. Con el correr de los años se le dieron otros nombres, como sosa o soda Solvay.

### **El proceso Leblanc**

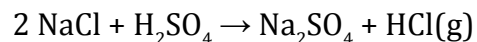
En respuesta a la convocatoria de la Academia Francesa, ocho años después, Nicolás Leblanc en 1789 –el mismo año de la toma de la Bastilla- presentó su proceso, que tuvo dictamen otorgándole el premio; después patentó el procedimiento en 1791. Pronto montó una fábrica en Saint Denis, pueblo cercano a París, con el patronazgo del duque de Orleans.

Es fácil describir las etapas del proceso usando la nomenclatura moderna de la Química, como haremos más abajo, pero vale la pena recalcar la naturaleza revolucionaria del proceso surgido ante la convocatoria de la Academia. Ya había habido varios intentos de extraer “el álcali” de la “sal marina”; en términos modernos, eso implicaba reemplazar el cloruro del cloruro de sodio por carbonato, y los esfuerzos habían apuntado a sustituir el cloruro por sulfato, haciendo actuar ácido sulfúrico sobre la sal marina, y posteriormente usar carbón como posible fuente de carbonato. La idea novedosa de Leblanc consistió en agregar piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) a esos pasos; de esa forma proveía una fuente

adecuada de carbonato. Leblanc estaba así inventando “sosa artificial”, que tenía las propiedades buscadas como para reemplazar la sosa de cenizas.

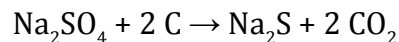
Uno de los insumos del proceso Leblanc es el ácido sulfúrico, y ese requerimiento tuvo fuerte impacto sobre el desarrollo del proceso industrial de fabricación de este ácido, procedimiento descrito en el Capítulo 3.

El proceso Leblanc comienza haciendo reaccionar el cloruro de sodio del agua de mar con ácido sulfúrico, para obtener sulfato de sodio, generando como residuo cloruro de hidrógeno gaseoso:

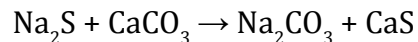


La reacción se lleva a cabo en un gran recipiente forrado internamente con plomo.

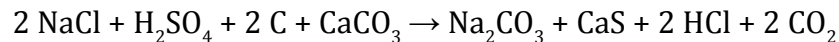
A continuación se trata el sulfato de sodio con carbón, en presencia de piedra caliza. El carbón reduce el sulfato a sulfuro, liberando al ambiente dióxido de carbono:



El sulfuro de sodio reacciona con la piedra caliza, generando el producto deseado y como desecho sulfuro de calcio:



La ecuación global es la suma de las anteriores:



Claro, algún impacto ambiental tenía. Describe Etienne de Jouy en 1822 lo que ve en Provenza en las cercanías de una fábrica que usaba el proceso Leblanc:<sup>22</sup>

*Los vapores que se desprenden de esos laboratorios tiznan y queman todos los alrededores; uno creería estar al borde de un volcán.*

22 Citas tomadas de Bensaude-Vincent y Stengers (1997)

También comenta la reacción de un lugareño ante este espectáculo:

*“... Y como si no fuera poco este foco de corrupción [la fábrica] nos amenazan con establecer otra bajo el nombre de cátedra de química; pero los hombres religiosos están ahí: han rechazado esta proposición insidiosa y han negado el dinero que se pedía para un uso tan perverso.”*

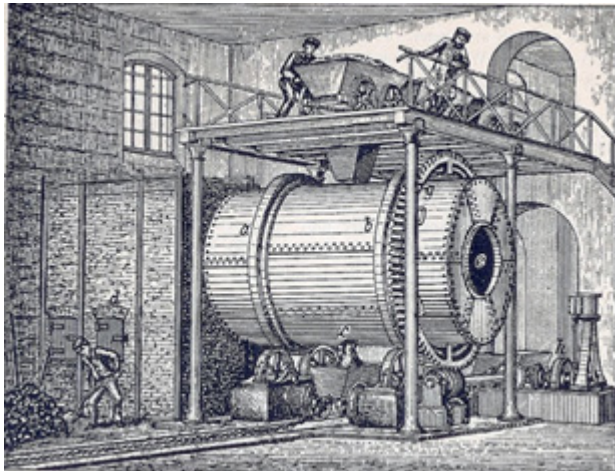
Como vemos, el rechazo a la producción y uso de muchas sustancias químicas, característico de nuestra época, reconoce claros antecedentes ya en los orígenes de la industria química pesada.

Dejando de lado el dióxido de carbono, que si bien es un problema serio en actualidad no tenía mucha importancia en el siglo XIX, el cloruro de hidrógeno liberado a la atmósfera produce una severa contaminación. Por cada tonelada de sosa producida se liberaban a la atmósfera casi 700 kg de cloruro de hidrógeno. Los vapores ácidos destruían la vegetación y corroían los metales. También se liberaba a la atmósfera sulfuro de hidrógeno, un gas de mal olor (huevos podridos) y muy tóxico. Parte de este gas se generaba en el proceso mismo a través de la reacción



El grueso del sulfuro de calcio, mezclado con carbonato de calcio sin reaccionar, carbonato de sodio residual y carbón que no había reaccionado constituían un residuo sólido (“*black ash*”) que se apilaba en montículos o se arrojaba al mar (en Gran Bretaña). Desde los montículos se iba liberando sulfuro de hidrógeno a la atmósfera.<sup>23</sup>

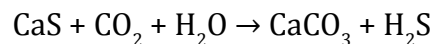
23 De allí que, como dicen Bensaude-Vincent y Stengers, la química olía a azufre.

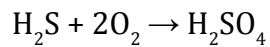


**Figura 20.** Horno giratorio para la producción de carbonato de sodio por el proceso Leblanc. (De Hermann Ost - H. Ost, *Lehrbuch der Technischen Chemie*, Verlag von Robert Oppenheim, Berlin, 1890, S. 78., Dominio público, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3988563>).

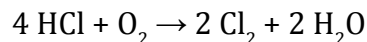
El proceso Leblanc se usó mucho en Gran Bretaña, con establecimientos en Inglaterra (Liverpool), Gales (Flint) y Escocia (Glasgow), a punto tal que a mediados del siglo XIX la producción británica triplicaba a la francesa. Los problemas ambientales produjeron en Gran Bretaña acciones legales ya en 1839, y en 1863 se sancionó una de las primeras legislaciones ambientales, el *Alkali Act 1863*, que exigía la remoción de 95% del ácido clorhídrico antes de la liberación de los gases residuales a la atmósfera (Kiefer, 2002). La solución fue simple: el cloruro de hidrógeno es un gas muy soluble en agua (el ácido clorhídrico es simplemente cloruro de hidrógeno disuelto en agua), por lo que se lo retenía en agua, y ésta era descargada a los cursos de agua. Moraleja: se reemplazó la contaminación del aire por la contaminación del agua...

La situación mejoró cuando se acopló el proceso ideado por Deacon, que buscó aprovechar los tres residuos del proceso Leblanc, el sulfuro de calcio, el ácido clorhídrico y el dióxido de carbono, para obtener ácido sulfúrico y cloro. Por un lado, al hacer reaccionar CaS con CO<sub>2</sub> y agua podía generar controladamente sulfuro de hidrógeno y usarlo como un insumo muy útil para fabricar parte del ácido sulfúrico usado en el proceso Leblanc:





En otro proceso se oxidaba el cloruro de hidrógeno con oxígeno del aire en presencia de un catalizador de cobre:



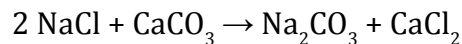
El cloro así obtenido era un insumo muy requerido por la industria textil para el blanqueo de telas. El método tradicional era la exposición al sol durante períodos prolongados, y el uso de cloro acortaba sensiblemente los tiempos de fabricación. Más tarde el cloro encontró uso en la potabilización de aguas, pero eso es ya otra historia que se puede consultar en Paulino y col.(2010). También se usó y se usa en la fabricación de pulpa de papel a partir de la madera.

Actualmente el cloro se fabrica por el proceso electrolítico del cloro álcali. Por electrólisis de soluciones de salmuera se obtienen cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno (ver Capítulo 5).

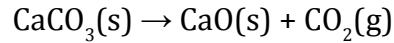
Esa forma de usar los residuos del proceso Leblanc como insumos para las fábricas de ácido sulfúrico o para las industrias textiles prefiguró el complejo entramado moderno de la producción industrial, en el que los residuos de un proceso productivo son insumos de otro.

### **Carbonato de sodio por el proceso Solvay (soda Solvay)**

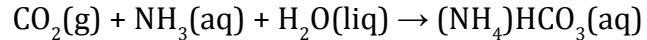
El proceso Leblanc fue reemplazado a partir de la segunda mitad del siglo XIX por el proceso de la soda Solvay. En este proceso, la ecuación química global es simple:



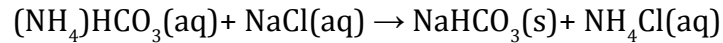
Sin embargo, esta reacción no ocurre en esa dirección en forma espontánea. Al revés, si se disuelven carbonato de sodio y cloruro de calcio en agua, la reacción ocurre en sentido inverso por la insolubilidad del carbonato de calcio. Es necesario realizar una serie de procesos intermedios, comenzando por la pirólisis (descomposición térmica) del carbonato de calcio, con consumo importante de energía:



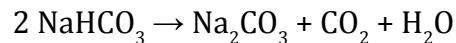
El dióxido de carbono gaseoso se fija en una solución de amoníaco y cloruro de sodio. En esas condiciones se forma bicarbonato de amonio:



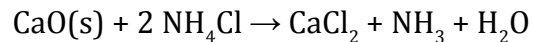
El cloruro de sodio presente produce la precipitación del bicarbonato de sodio:



Las reacciones representadas por estas últimas dos ecuaciones constituyen el corazón del proceso Solvay, ya que, una vez obtenido el bicarbonato de sodio sólido, es fácil descomponerlo por calentamiento a 150°C:



Para recuperar el amoníaco y reciclarlo se usa el óxido de calcio producido en la descomposición térmica del carbonato de calcio. Este óxido reacciona con el cloruro de amonio:



El lector puede comprobar que la suma de estas últimas cinco ecuaciones conduce a la ecuación global escrita al comienzo.

Para una descripción detallada del proceso Solvay se puede consultar a Gaskue (2012)

En la actualidad, el carbonato de sodio (soda Solvay) sigue siendo una *commodity* producida en gran escala. Se estima una producción actual de 55 millones de toneladas anuales, el 75% de la cual es producida por el proceso Solvay. El resto proviene de la explotación de yacimientos de trona, un mineral de composición  $\text{Na}(\text{HCO}_3)\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que provee localmente casi la totalidad de los requerimientos de EE.UU. También se explotan yacimientos importantes de trona en Turquía. El valor del mercado de

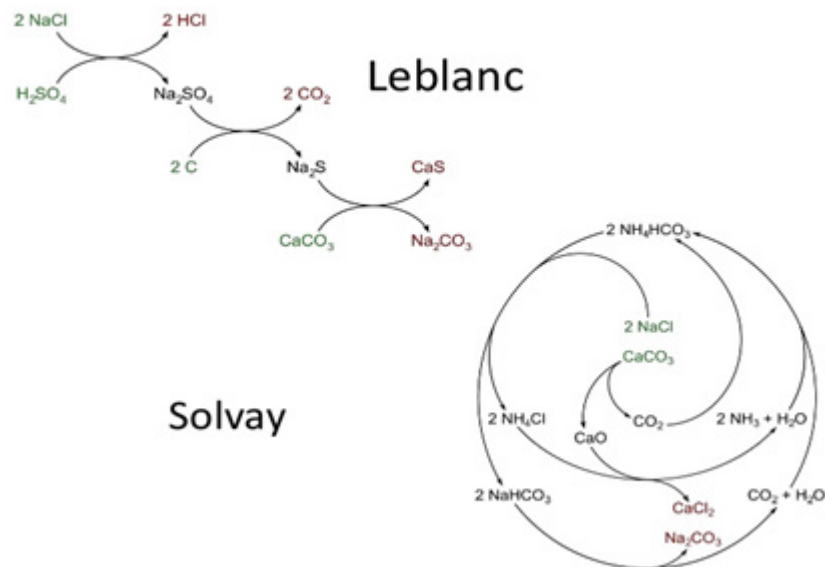
carbonato de sodio en 2020 fue de 11.450 millones de dólares estadounidenses, de los cuales 9.430 millones corresponden a la soda Solvay.

En la Argentina existe una planta de soda Solvay en San Antonio Oeste, provincia de Río Negro, de la empresa Alpat. Esa planta produce alrededor de 170.000 toneladas anuales, que no alcanzan a abastecer el mercado interno (especialmente la industria del vidrio), que requiere alrededor de 350.000 toneladas anuales. El resto se importa de China y EE.UU. Alpat tiene planes de expansión hasta unas 550.000 toneladas anuales, con excedentes para exportar a países vecinos, dado que es la única planta de soda Solvay de América del Sur.



*Figura 21. Planta de soda Solvay de la firma Alpat en San Antonio Oeste*

Una característica diferencial importante de los procesos Leblanc y Solvay es que el primero está formado por una cadena de reacciones químicas que van dejando como desechos, sucesivamente HCl, CO<sub>2</sub> y CaS, mientras que el proceso Solvay recicla las sustancias involucradas, con lo cual el único desecho es el CaCl<sub>2</sub>. Los procesos se comparan en la Figura 22.



**Figura 22. Comparación de los procesos Leblanc y Solvay**

Como ya se mencionó, ese déficit del proceso Leblanc fue parcialmente paliado por las modificaciones introducidas por Deacon.

Adelantándonos al Capítulo 9, podemos decir que uno de los indicadores que postula el enfoque de la Química Verde para evaluar una tecnología es la economía de átomos. Este indicador mide qué fracción de todos los átomos involucrados en el proceso termina en el producto buscado. Un buen proceso, con una economía de átomos buena, recuperará una alta fracción de los átomos en el producto buscado.

La evaluación de los procesos Leblanc y Solvay muestra que la economía de átomos no es buena en ninguno de los dos casos. En el proceso Leblanc, son más los átomos que terminan como residuos que los que terminan como producto buscado. En el caso de la soda Solvay, por cada mol de carbonato de sodio (106 g), se genera un mol de cloruro de calcio como residuo (111 g). Como el cloruro de calcio

es fuertemente higroscópico, absorbe agua y su masa molecular puede aumentar hasta 219 g. La relación entre la masa total de residuos y la masa de los productos es entonces elevada.

En cierta medida, el cloruro de calcio encuentra usos; el principal es como agente anticongelante (por ejemplo en carreteras), ya que puede evitar la formación de hielo a temperaturas tan bajas como -50°C (en el Capítulo 8 discutiremos brevemente el descenso del punto de fusión del hielo por agregado de sales). Por ese motivo, en EE.UU. que no usa el proceso Solvay, se produce cloruro de calcio por purificación a partir de salmuera (soluciones concentradas de cloruro de sodio, que contiene cantidades menores de potasio, calcio y magnesio). La producción en EE.UU. es del orden 1,5 millones de toneladas, cantidad mucho menor que la que se generaría si en EE.UU. se usara el proceso Solvay. El valor de mercado del cloruro de calcio generado por el proceso Solvay es bajo.

### **Nicolás Leblanc y Ernst Solvay, dos emprendedores con éxitos muy diversos**

Es interesante comparar las vidas de Leblanc y de Solvay. Ambos eran lo que ahora llamaríamos emprendedores, con un claro interés en desarrollar y aplicar tecnología para la producción de bienes y comercializarlos, lo que ahora llamamos innovación productiva.

Nicolás Leblanc nació cerca de la ciudad de Orleans, en Francia en 1742 y murió –se suicidó– en 1806.

¿Qué pasaba en nuestros pagos en esos tiempos? Leblanc nació 30 años antes que San Martín, y murió meses antes del desembarco de Beresford en las costas de Quilmes en la Primera Invasión Inglesa. Respecto al desarrollo tecnológico local, era la época en que se dice que Vieytes montó en sociedad con Rodríguez Peña su famosa jabonería, lugar supuesto de encuentro de patriotas revolucionarios antes de 1810. Dos años después de la muerte de Leblanc, en junio de 1808, un comerciante de Buenos Aires escribía una carta en la que decía:

*Vieytes, creo, ha dejado su carrera [de periodista], porque se ha metido a fabricante de jabón en que gana muchos pesos. El allá en sus libros, ha encontrado el modo de fabricar el buen jabón y con poco gasto y también trajo marquetas de sebo.<sup>24</sup>*

24 El sitio web El arcón de la historia argentina (cvar.sicytar.mincyt.gob.ar/auth/index.jsp) atribuye esta información a Enrique Mario Mayoche. Es la referencia más sólida a la renombrada jabonería de Vieytes, que está envuelta en más dudas que certezas. En el Museo Histórico Nacional hay una caldera de hierro que se supone usó Vieytes pero no aparecen referencias a los materiales que usaba, en particular de dónde sacaba la ceniza de soda. Según el párrafo consignado, las marquetas (bloques) de sebo eran importadas.

Por supuesto los sucesos que tenían lugar en nuestras tierras no impactaron la vida de Leblanc, pero sí lo hicieron de lleno las turbulencias de la revolución francesa y de la emergencia de Napoleón Bonaparte.

Sus desventuras dejan chiquitas a las de los químicos actuales. La fábrica que había montado con apoyo del duque de Orleans tuvo corta vida. En 1791 producía del orden de 250 kg por día, pero cerró en 1793, y ese mismo año su mecenas, el duque de Orleans fue guillotinado. Según algunas fuentes la fábrica cerró por decreto del gobierno revolucionario, que además le quitó los derechos de invención para permitir la fabricación de sosa en otros lugares de Francia. Es así que a principios del siglo XIX existían en Francia varias fábricas que usaban el proceso Leblanc para producir entre 10.000 y 15.000 toneladas por año (Kiefer, 2002). Según otras fuentes, en realidad la fábrica al momento de ser confiscada ya tenía serios problemas de insumos (el ácido sulfúrico escaseaba) y financieros. Napoleón le devolvió la fábrica en 1800, pero no la pudo administrar exitosamente y entró en quiebra. Leblanc se suicidó en 1806. Solo en 1855 Napoleón III le pagó a sus herederos el importe del premio.

Los historiadores han rastreado el origen de los problemas financieros de la fabricación de sosa por el proceso Leblanc a la falta de incentivos fiscales. El proceso se volvió exitoso en Francia solo cuando se eliminaron impuestos internos a la sal y se establecieron aranceles a la importación que protegían el proceso (Bensaude-Vicent y Stengers, 1997). Los mismos factores influyeron en el éxito del proceso en Gran Bretaña (Kiefer, 2002). Se ve entonces que el destino de un emprendedor y de su emprendimiento ya en esa época dependía de múltiples factores que poco tienen que ver con la ciencia y la tecnología.

Estas barreras al comercio internacional no son recetas que gocen de buena prensa en el mundo de libre comercio del siglo XXI, y especialmente en Argentina a partir de 2024, aunque parece haber comenzado una etapa global distinta con la segunda presidencia de Donald Trump en EE.UU.



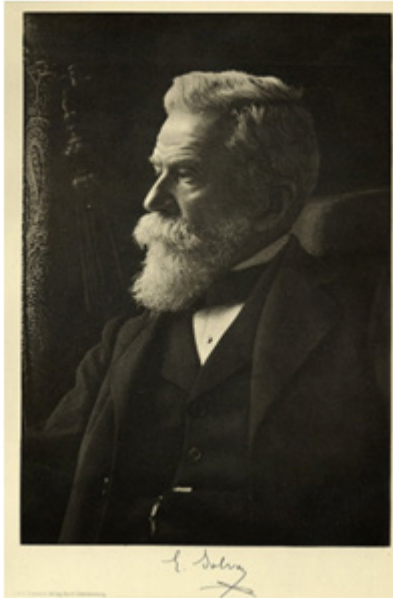
*Figura 23. Escultura de Nicolás Leblanc, Conservatoire national des Arts et Métiers. Fuente: Por MOSSOT — Trabajo personal, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=74526465>*

Por su parte, Ernst Solvay fue un químico industrial belga, nacido en 1838, ocho años después de que Bélgica se independizara de los Países Bajos<sup>25</sup> y 22 años después de la muerte de Leblanc. Falleció en 1922. Era muy joven cuando desarrolló su proceso –alrededor de 23 años- y construyó a partir de él un imperio químico importante, que aún hoy tiene vigencia en forma del Grupo Solvay, empresa química con presencia en muchos países. A diferencia de Leblanc, amasó una cuantiosa fortuna, y pudo desarrollar importantes acciones filantrópicas y sociales, y también promover la ciencia. En este último tema son muy renombrados los Congresos Solvay, el primero de los cuales se llevó a cabo en 1911 en Bruselas. Estas conferencias reunieron a la flor y a la nata de los físicos que estaban sentando las nuevas bases de la Física; es especialmente recordado el Quinto Congreso, de 1927.

<sup>25</sup> El General José de san Martín vivió en Bruselas entre 1824 y 1830, fecha en que se mudó a un suburbio de París. Faltaban ocho años para que naciera Ernst Solvay. Se había mudado a Bruselas proveniente de Inglaterra, por los menores costos de la vida en Bruselas

No cabe duda que Solvay sustentó sus logros en sus méritos personales (Baran 2023), pero el contexto brindó las condiciones para que alcanzara el éxito que alcanzó. La Bélgica del siglo XIX era el segundo exponente de la expansión de la revolución industrial, detrás solo de Inglaterra. Su desarrollo industrial se basó en amplia disponibilidad de minas de carbón.<sup>26</sup>

26 Bélgica no estuvo libre de las explosiones e incendios en las minas de carbón descritas en el Capítulo 2.



**Figura 24. Foto de Ernst Solvay alrededor de 1900- Fuente: Wikipedia, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1562607>).**

La disponibilidad de carbón permitió el desarrollo de la producción de hierro y acero, especialmente alrededor de Lieja. La industria textil y la fabricación de vidrio también eran importantes. Todo este desarrollo industrial se potenciaba además por la construcción de una importante red de ferrocarriles. La banca a su vez estaba fuertemente involucrada en el financiamiento de los emprendimientos industriales y era receptiva a las nuevas ideas. En ese marco, el proceso desarrollado por Solvay encontró terreno fértil para dar origen a un imperio industrial que traspasó todas las fronteras de Europa.

Por supuesto, ello no le quita méritos a la creatividad química de Solvay que iba acompañada por una sólida comprensión de la importancia del manejo de la economía de la empresa.

Podemos decir que Leblanc tuvo la idea justa en el momento y lugar equivocados, y que Solvay la tuvo en el momento y lugar apropiados. El empresario no es un simple químico de laboratorio; es alguien que está inserto en un ecosistema económico que le permite –o no- desarrollarse y crecer.

## **Bibliografía**

Baran, Enrique J. (2023). El carbonato de sodio y Ernest Solvay, creador de un imperio industrial y promotor de las ciencias. Homenaje en el centenario de su fallecimiento. *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* **74**, 58-76.

Bensaude-Vincent, Bernadette y Stengers, Isabelle (1997). *Historia de la Química*. Addison Wesley/ Universidad Autónoma de Madrid. ISBN 84-7829-011-7.

Blesa M.A. (2020). La industria química y la contaminación: historia del azufre y del ácido sulfúrico. *Industria y Química* N° 370, pp 25-32.

Blesa, M.A. y Cicerone, D.S. (2020). *Ciencias físicas y naturales para la gestión ambiental*. Editorial Asociación Argentina para el Progreso de la Ciencia, Buenos Aires. ISBN 978-987-28123-8-6.

Blesa, M.A. (2025). Impacto ambiental de las actividades industriales: la negra historia del carbón. Capítulo... en este mismo volumen.

Gaskue, Imanel (2012). *Producción de carbonato sódico: Proceso Solvay*. <https://www.ingenieriaquimica.net/articulos/294-produccion-de-carbonato-sodico-proceso-solvay>

Girón Pascual, Rafael M. (2018). *Cenizas, cristal y jabón. El comercio de la barrilla y sus derivados entre España e Italia a finales del siglo XVI (1560-1610)*. eHumanista **38**, 215-232.

Kiefer, David M. (2002). It was all about alkali. *Today's Chemists at Work* **11**(1) 46-49. <https://pubsapp.acs.org/subscribe/journals/tcaw/11/i01/html/01chemchron.html?>

Paulino C., Apella M .Cristina, Pizarro Ramón y Blesa Miguel A. (2010). La contaminación biológica del agua y la desinfección solar. *Ciencia e Investigación* **60** (4), 12-29.

Rodríguez de Campomanes, Pedro (1750). Bosquejo de política económica española: delineado sobre el estado presente de sus intereses. Madrid. Citado por Girón Pas

## Capítulo 5

### LOS METALES Y LAS TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS

#### Introducción

Los metales constituyen la clase de elementos químicos más abundantes. En las primeras filas de la tabla periódica (a partir de la segunda), se encuentran a la izquierda, pero a medida que se baja en la tabla se van adentrando más hacia el centro e incluso la derecha. Los elementos más pesados son en su gran mayoría metálicos.

La propiedad fundamental que se asocia al carácter metálico es la capacidad de conducir la electricidad; también son buenos conductores del calor. Químicamente, su característica más típica, es la capacidad de formar sales con elementos no metálicos. Para ello los metales pierden electrones que ceden al elemento no metálico, formando así un sólido que contiene cationes metálicos y aniones no metálicos. El ejemplo típico es el cloruro de sodio,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . También forman óxidos, como los óxidos de hierro,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , presentes en la naturaleza como los minerales wüstita, magnetita y hematita, respectivamente. Son también muy comunes los sulfuros metálicos, como la pirita,  $\text{FeS}_2$ .

La característica química fundamental de los átomos metálicos es entonces su tendencia a perder electrones para formar cationes, cediendo uno o más electrones a otro átomo, este de carácter no metálico. Sin embargo hay una variabilidad muy grande en cuanto a la facilidad con que los átomos metálicos se desprenden de sus electrones. Los átomos de los metales alcalinos, como litio, sodio o potasio, los pierden con extrema facilidad; se encuentran en la naturaleza como sales y es difícil obtener el metal a partir de ellas. También es difícil manipularlos en su estado elemental metálico, ya que se oxidan con mucha facilidad, incluso con igniciones y explosiones. En el otro extremo, los metales nobles, como oro, plata o platino pierden electrones únicamente en condiciones muy extremas, y sue-

len encontrarse en la naturaleza como metales, aunque mezclados con todo tipo de otras sustancias químicas. Otros metales, como el mercurio se encuentran en forma de sulfuros, pero son fácilmente descompuestos liberando el metal libre.

La posibilidad de encontrar a algunos metales en forma elemental en la naturaleza, o de poder obtenerlos fácilmente a partir de sus compuestos químicos determinó que los seres humanos pudieran usarlos desde tiempos remotos. De allí la secuencia de las edades de la prehistoria: cobre, bronce, hierro.

Hay un conjunto de siete metales que fueron manipulados por los seres humanos desde la antigüedad remota, algunos de ellos conocidos desde hace once mil años. Son el oro, la plata, el hierro, el mercurio, el estaño, el cobre y el plomo. Estos metales tuvieron significación cultural importante, de modo que se asociaron estos siete metales con los siete cuerpos celestes principales y con los siete días de la semana. En el mismo orden consignado antes para los metales, los correspondientes días de la semana son domingo, lunes, martes, miércoles, jueves, viernes y sábado. Los cuerpos celestes, en el mismo orden, son el Sol, la Luna, Marte, Mercurio, Júpiter, Venus y Saturno.

En este capítulo hablaremos de cinco de ellos, dejando de lado estaño y plomo para no hacer excesivamente extensa la discusión, aunque en el capítulo 6 mencionaremos usos del plomo. En cambio, hablaremos también de aluminio y tangencialmente del sodio.

El oro y la plata pueden encontrarse en estado elemental en la naturaleza, y los primeros usos del hierro emplearon el hierro de meteoritos, también elemental. El mercurio puede también estar en estado metálico en la naturaleza, pero además se lo obtiene por un simple calentamiento a 500°C del mineral cinabrio (HgS).

Cobre, estaño y plomo, así como hierro se obtienen por calentamiento con carbón, lo que permite extraerlo de sus óxidos, a veces con una tostación previa para transformar los sulfuros en óxidos. Esos procesos se conocen colectivamente como pirometalurgia. El proceso pirometalúrgico por excelencia es la fundición (en inglés *smelting*), que es el calentamiento a altas temperaturas del mineral en pre-

sencia de una sustancia capaz de quitarle el oxígeno al óxido metálico –un reductor, como el carbón. En esas condiciones se obtienen los metales líquidos, que se separan de la ganga y de la escoria. El hierro se obtiene de esta forma, lo mismo que un alto porcentaje del cobre.

Más recientemente se desarrollaron métodos de hidrometalurgia. En estos procedimientos se ataca el mineral con una solución acuosa. El proceso se llama lixiviación, y la variedad de agentes lixiviantes es grande: ácido sulfúrico, cianuro, o incluso microbios, etc. Se emplea para la obtención de oro y plata, y también de cobre, como veremos más abajo.

Finalmente el tercer tipo de procedimiento es el de electrólisis, especialmente electrólisis de sales fundidas. Se usa en la obtención de aluminio, y también en la recuperación y purificación de cobre y plata.

A continuación describiremos los procesos de obtención de una serie de metales que ilustran la variedad de procesos empleados, para después hablar de los usos, el panorama actual, y los impactos ambientales de producción y uso. A veces estos usos no se refieren a los metales en sí, sino a sus compuestos; esto es particularmente cierto para el mercurio.

Oro, plata y mercurio eran conocidos y usados desde la antigüedad, ya que su obtención desde sus minerales es fácil. Los tres metales son poco reactivos y se encuentran en la naturaleza en estado nativo o en compuestos que se pueden descomponer fácilmente. Ninguno de los tres se comercializa en grandes volúmenes, pero todos han tenido –o tienen- mucha importancia en la historia cultural de la humanidad.

## **Mercurio**

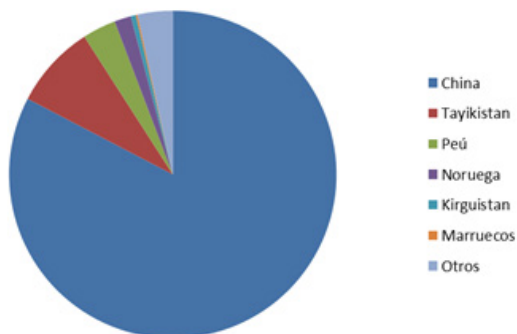
El mercurio existe en la naturaleza principalmente como cinabrio, que es el sulfuro mercúrico, HgS. Esta sustancia, molida, tiene un color rojo intenso; es el bermellón, pigmento usado desde la antigüedad por diversas culturas. Por ejemplo, en la India se lo usa con el nombre de *sindoor* como pigmento para señalar en la frente de las mujeres su condición de casadas. También las culturas preincas lo usaron con fines ornamentales.



*Figura 25. Sindoora, bermellón usado en la India.*

Prácticamente todo el mercurio producido proviene del cinabrio, y los principales depósitos explotados fueron la mina de Almadén en España, y la de Idrija en la actual Eslovenia. En Perú tuvo importancia la mina de Huancavelica. En la actualidad, las principales explotaciones están de China y en mucho menor medida en Tayikistán.

Las reservas globales de minerales de mercurio estimadas a 2007 eran de 46.000 toneladas. La producción estimada global de mercurio “fresco” (el nuevo mercurio extraído del cinabrio que se suma al que ya está en circulación) ha ido disminuyendo significativamente, fruto de las restricciones impuestas por los riesgos asociados a la diseminación de mercurio en el ambiente (ver más abajo). En 2023-2024 la producción mundial se estima en 1200 toneladas de las cuales China aportó alrededor de 1000. Tayikistán produjo 100 toneladas y Perú exportó 40. (Statista 2025); ver Figura 26.



*Figura 26. Contribución porcentual por país a la producción global de mercurio en 2024. Fuente: Elaboración propia con datos de Statistica 2025*

Pero el mercurio reciclado da cuenta del grueso de las cantidades procesadas anualmente, que han sido estimadas en 2024 alrededor de las 15.000 toneladas anuales. Estas cifras, modestas si se las compara con la producción de hierro, por ejemplo, alcanzaron para generar un grave problema de contaminación por mercurio. El mercurio no puede ser destruido, y una vez movilizado al ser extraído de sus minerales queda siempre en alguna forma y en algún lugar del ambiente a partir del cual circula. Solo deja de estar presente en el ambiente cuando se entierra con los sedimento que lo contienen, en un proceso muy lento. Se estima que los seres humanos han puesto en movimiento a lo largo de los siglos alrededor de 750.000 toneladas de mercurio.

En la actualidad, como se mostró en la Figura 26, todavía se produce algo de mercurio en nuestra región, en Perú, proveniente de minas en la región de Madre de Dios. Sin embargo, el mayor productor es China, con grandes minas en las provincias de Guizhou, Hunan y Guangxi. La mina más importante es el campo de minerales de mercurio de Wanshan, en Guizhou, donde se explotó el mercurio desde la antigüedad.



*Figura 27. Mineral de cinabrio (cristales rojos) entremezclados con cuarcita de la mina de Wanshan. Fuente: [midat.org](https://www.mindat.org/loc-723.html?utm_source=chatgpt.com), [https://www.mindat.org/loc-723.html?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.mindat.org/loc-723.html?utm_source=chatgpt.com)*

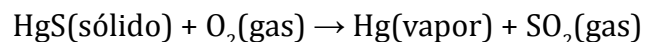
El segundo productor mundial, Tayikistán, extrae el mineral del depósito de Dzhizhikrutskoye. Los datos sobre Tayikistán son inferencias, en general desmentidas por fuentes oficiales del país. Entre lo

poco realmente conocido, está la cifra de un millón de dólares que Bolivia pagó a Tayikistan por importaciones de mercurio en 2020. Sin embargo, el proveedor de Bolivia en 2021 fue Rusia. Se cree, según algunas fuentes, que el mercurio “ruso” era en realidad de Tayikistán.<sup>27</sup>

[27 https://rainforestjournalismfund.org/stories/curious-case-tajikistans-mercury?utm\\_source=chatgpt.com](https://rainforestjournalismfund.org/stories/curious-case-tajikistans-mercury?utm_source=chatgpt.com)

¿Para qué se extrajo –y se extrae– mercurio? Históricamente su uso más importante es el beneficio de oro y plata, descrito más abajo. Pero también encontró uso en muchas otras aplicaciones, como termómetros, barómetros, lámparas fluorescentes, como producto medicinal (como calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) y como electrodo en el proceso de Castner Kellner descrito más adelante. El mercurio generó grandes desastres ambientales por su uso como fungicida y como catalizador en procesos químicos industriales. Esos desastres serán analizados más abajo. Para una revisión exhaustiva de los usos del mercurio ver Blesa y Castro (2015).

La obtención de mercurio a partir del cinabrio es sencilla, ya que el mercurio se asemeja bastante a los metales nobles, y el sulfuro se descompone fácilmente. El método usual es la exposición del mineral a una llama oxidante. Allí tiene lugar la reacción global:



El vapor es condensado para producir el mercurio líquido.

La extracción del azufre del cinabrio puede también realizarse por acción del hierro o de la piedra caliza.

La mina de Almadén en España ha producido a lo largo de su historia más de 250.000 toneladas de mercurio, cifra que equivale a un tercio de todo el mercurio producido por los seres humanos. La explotación de Almadén tuvo lugar sin interrupción bajo dominio romano, árabe y castellano. A partir del siglo XVI, Almadén proveyó el mercurio usado en México para obtener plata (ver más abajo, *beneficio del patio*).

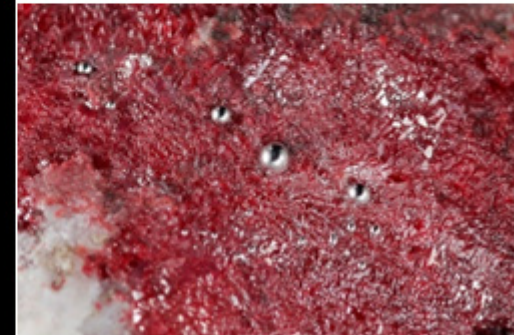
La segunda mina en importancia fue la de Idrija, en la actual Eslovenia. Esta mina se explotó desde fines del siglo XV. Sobre la mina de Idrija se puede consultar el libro de Aleksander Rečnik (2007).

En 2012 UNESCO inscribió las minas de Almadén e Idrija como Patrimonio del Mercurio.



Figura 28. Procesamiento del cinabrio de Almadén en la antigüedad. (<http://www.spanishminerals.com/classiclocalitiesalmaden.htm>): 1768 *Antique Copper Etching of Mercury Mine in Almadén, Spain, by Benard after Goussier from "Encyclopédie" of Diderot and d'Alembert. Reproducida con permiso de Juan Fernández Buelga.*

Figura 29. Imágenes de Idrija. El libro mostrado contiene muchas imágenes de minerales de Idrija. Cortesía de Aleksander Rečnik (2007).



También se explotó mercurio, pero en pequeña escala, en California, en proximidades de lo que es hoy el *Silicon Valley* en la mina de *New Almaden*.

Más importante para nuestra región es la mina de Huancavelica, en los Andes peruanos, a unos 4000 metros de altura. Los pueblos prehispánicos ya usaban el cinabrio como pintura corporal ornamental y como cosmético. El hallazgo por los españoles de este yacimiento les permitió desarrollar la explotación minera del mercurio con importantes consecuencias, muchas veces nefastas; Huancavelica ha sido llamada *la mina de la muerte*.

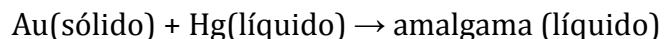
A partir de 1571 el beneficio de los minerales potosinos de plata se hizo con mercurio de Huancavelica, y hasta la segunda mitad del siglo XVIII se mantuvo la bonanza de su explotación. Fue el Virrey Toledo a su llegada en 1569 el encargado de generar las condiciones para garantizar la producción de mercurio. Para ello la expropió e instituyó el sistema de la *mita*, que obligaba a trabajos forzados a un número creciente de indígenas. En 1577 llegó a haber 3280 *mitayos*. Abundaron los casos de *mitayos azogados*, término que describía su condición: con pérdida de peso, salivación excesiva, temblores, inquietud, anemia. La mortalidad era tan grande que se debió disminuir el número de *mitayos*, reducir su período de servidumbre y ampliar la región de la cual eran tomados.

Huancavelica continuó en operación hasta alrededor de 1982. En la actualidad se registra todavía alguna actividad minera de pequeña escala.



*Figura 30. Pueblo de Santa Barbara, casas abandonadas en Huancavelica*

El mercurio tiene la propiedad de disolver otros metales, formando amalgamas. En el caso del oro:



Esa propiedad es la base de algunos usos muy extendidos en el pasado, y aun vigentes en cierta medida. Es así que se usó (y aun se usa) en la minería de oro y plata, tal como se describe a continuación.

Tanto el mercurio elemental como sus compuestos inorgánicos y los organomercuriales han sido responsables de casos bien documentados de intoxicaciones y envenenamientos. Los efectos toxicológicos del mercurio inorgánico son especialmente importantes en el contexto de la minería artesanal del oro, en Sudamérica, África y Asia, como se discute más abajo. Antes mencionaremos los casos documentados de intoxicaciones masivas por uso de sales de mercurio y compuestos organomercuriales usados como fungicidas aplicados a alimentos, o volcados en cuerpos de agua en los que se acumula en peces después consumidos por los seres humanos.

### ***Los sombrereros locos***

Durante mucho tiempo se usó nitrato mercúrico para tratar la piel utilizada para hacer el fieltro en la confección de sombreros, y por eso un gremio especialmente afectado por la toxicidad del mercurio fue el de los sombrereros

De allí proviene la expresión “*as mad as a hatter*” (*loco como un sombrerero*). Lewis Carroll incluyó en *Alicia en el País de las Maravillas* y en *A través del Espejo* un personaje llamado *Hatter* en el primero y *Hatta* en el segundo, que en muchas adaptaciones posteriores devino *Mad Hatter* (Sombrerero Loco). El mismo origen tiene el nombre del personaje *Mad Hatter* del comic *Batman*. Sin embargo, se ha dicho que atribuir la locura de *Hatter* de Carroll al envenenamiento con mercurio ilustra la *falacia de Bellman*, otro personaje creado por Lewis Carroll que dice: *Lo que yo digo tres veces es cierto*. No está lejos de lo que ocurre ahora con la viralización de las *fake news*: *lo que se repite mil veces es cierto*.

### ***Intoxicación con fungicidas órganomercuriales en Iraq*** (Clarkson y Magos, 2006)

En la década de 1950 se registró en Iraq un brote de envenenamiento por consumo de pan preparado con semillas de trigo tratadas con el fungicida p-toluensulfanilamida de etilmercurio, que produce daños neurológico y renal. Se registraron varias fatalidades. Este episodio resultó un anticipo de un caso mucho más grave que sucedió a principios de 1970, y que resultó en cerca de 500 muertes.<sup>28</sup>

En 1971 Iraq importó granos de trigo y cebada que habían sido tratados con fungicidas órganomercuriales para usarlos en la siembra. El trigo contenía metilmercurio, trazas de etilmercurio y algo de mercurio inorgánico. El fungicida de la cebada era una mezcla compleja que contenía metoxifenilmercurio, fenilmercurio y mercurio inorgánico, junto con trazas de metil- y etil-mercurio. Aun cuando los granos estaban coloreados para identificar la presencia del fungicida, mucha gente destinó el trigo directamente a la producción de pan. Análisis posteriores demostraron que el pan contenía entre 5 y 10 mg de metilmercurio por kilogramo. La cebada se usó para alimentar animales.<sup>29</sup> Los intentos gubernamentales para retirar los granos de circulación fueron muy ineficaces; recuperaron sólo el 7% del total.

Más de 6.000 personas se registraron para su atención en hospitales; el número de afectados fue seguramente mayor. Se registraron 452 muertes hospitalarias, a las que hay que sumar un número indeterminado de otras muertes.

### ***La enfermedad de Minamata***

La enfermedad de Minamata es una encefalopatía y neuropatía periférica causada por la ingesta diaria de pescados y mariscos contaminados con metilmercurio. El brote de la enfermedad de Minamata ocurrió en el área costera del mar de Yatsushiro, especialmente en la bahía de Minamata, en la Prefectura de Kumamondo, Japón. Otro brote ocurrió después en la Prefectura de Niigata.

Durante muchos años, la planta de producción de acetaldehído de la compañía Chisso descargó al mar sus efluentes, los que contenían mercurio. El proceso usaba óxido de mercurio como catalizador. Parte de ese mercurio era convertido en las condiciones de proceso en metilmercurio. Los efluentes

28 Bakir F, Damliji S.F, Amin-Zaki L, Murtadha M., Khalidi A., Al-Rawi N.Y., Tikriti S., Dhahir H.I., Clarkson T.W., Smith J.C., Doherty R.A. (1973). Methylmercury poisoning in Iraq, Science 181, 230-241.

29 Skerfvingi S.B., Copplestone J.F. (1976). Poisoning caused by the consumption of organomercury-dressed seed in Iraq. Bulletin of the World Health Organization 54, 101-112.

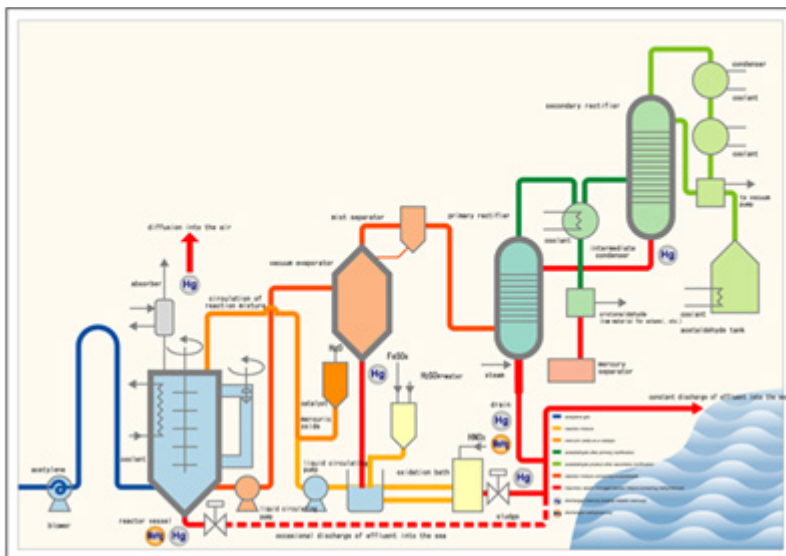
descargados a la bahía contenían 500-1000 µg/g de mercurio total, y una parte de ese mercurio (100-170 µg/g) estaba como metilmercurio. La Figura 31 muestra un esquema de la planta, tomado de los *Minamata Disease Archives* (<http://www.nimd.go.jp/archives/english/index.html>).

La descarga de mercurio a las aguas de la bahía comenzó en la década de 1930, pero los efectos clínicos fueron observados mucho más tarde, a partir de 1956 y recién en 1959 pudo establecerse una relación causal con los niveles de mercurio en el agua de la bahía. Se estima que a lo largo de su operación, la planta descargó más de 80 toneladas de mercurio a la bahía, incluyendo casi 15 toneladas en la forma de metilmercurio. El mercurio inorgánico pudo haber contribuido a los niveles de metilmercurio a través de las reacciones de biometilación bacteriana, pero se cree que este efecto fue menor.

Como ocurrió con la industria del tabaco, los resultados de los estudios conducidos por la propia compañía fueron ocultados y abortados.

El brote de la prefectura de Niigata ocurrió hacia 1965, y tuvo su origen en efluentes de otra planta similar a la de Chisso.

Hasta 2001, se reportaron oficialmente 2.265 víctimas, con 1.784 muertes. Hacia 2006, se reconocía del orden de 3.700 personas afectadas, en condiciones de entablar juicio.



*Figura 31. La enfermedad de Minamata. Arriba, flowsheet de la planta de Chisso; abajo, a la izquierda, vista de la bahía de Minamata; a la derecha, la famosa fotografía Tomoko Uemura in Her Bath de W. Eugene Smith publicada por primera vez en la revista Life en 1972, que muestra a una víctima acunada por su madre mientras se baña. Si bien la viuda del fotógrafo decidió retirar la foto de circulación, la misma está tan viralizada en Internet que su reproducción aquí no parece ser inconveniente.*



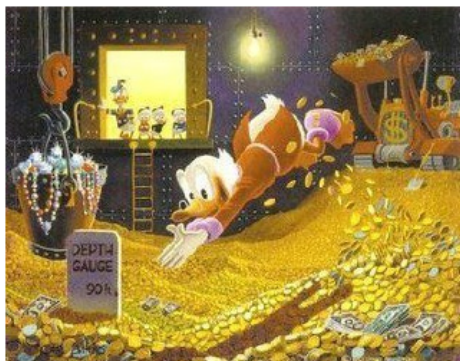
La comprensión sobre los riesgos toxicológicos generados por el mercurio y sus compuestos presentes en el ambiente dio origen al Convenio de Minamata, firmado en 2013 en Kumamoto, Japón. El nombre refleja la magnitud de la tragedia de Minamata, pero recoge también la preocupación por el uso del mercurio en otras tecnologías, como el beneficio de oro y plata, discutido en las secciones siguientes. El tratado limita la extracción de mercurio fresco y su comercio internacional, y fija criterios para su almacenamiento y su eliminación.

En la Argentina se constituyó el Centro Regional Basilea para América del Sur (CRBAS) con sede en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), que confeccionó el Inventario Nacional de Liberaciones de Mercurio, para identificar las fuentes que emiten mercurio a la atmósfera o lo liberan al agua o la tierra. también buscó identificar a los residuos que contiene mercurio. Los primeros resultados se obtuvieron en 2017. En 2018 se publicó el libro electrónico *Desarrollo de planes de gestión de riesgos del mercurio en los países de América Latina y el Caribe* que puede consultarse para más detalles (Devia, 2018).

## Oro

En consonancia con su característica de metal noble el oro se encuentra como oro metálico en la naturaleza. Se lo puede encontrar como pepitas, a veces arrastradas por las aguas, o como filones en rocas sedimentarias. Está muchas veces aleado con plata o cobre, por lo que los emprendimientos mineros suelen extraerlos en forma conjunta. En Argentina se extrae plata y oro en Veladero y en Bajo de La Alumbrera se extrajo cobre y oro. Su purificación, o *beneficio* permite separarlo de los minerales que lo acompañan.

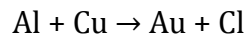
Todo el mundo quiere tener oro. Era común ver al Tío Patilludo -el personaje de Disney después rebautizado Tío Rico y Rico McPato- nadando en una pila de monedas de oro almacenadas en su bóveda (Figura 32).



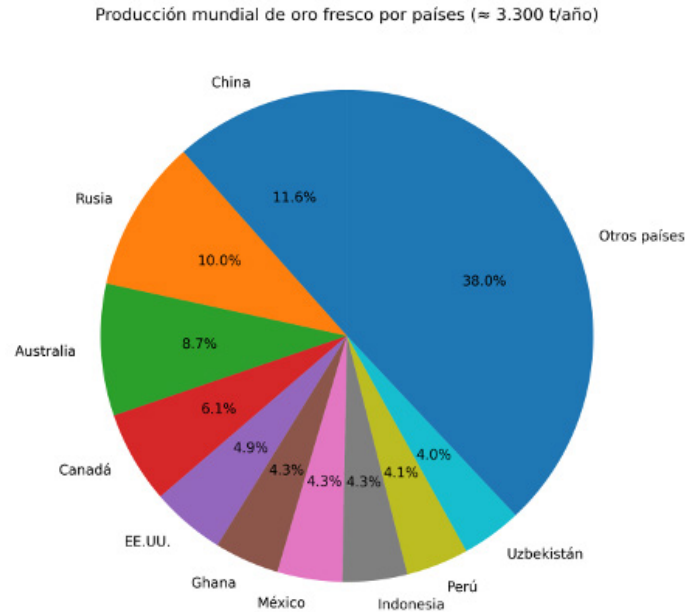
*Figura 32. Una de las tantas imágenes del Tío Patilludo nadando en oro. Fuente: Antonio (el Mayolero), El Tío Patilludo: Mitos y Leyendas. <https://elblogdelfusilado.blogspot.com/2013/05/el-tio-patilludo-mitos-y-leyendas.html>*

Pero, ¿para qué sirve el oro? Se estima que están en manos de los seres humanos casi 302.000 toneladas de oro. De ellas cerca de 38.000 están en bancos centrales y organismos oficiales similares como reserva monetaria, y otras 50.000 están en manos privadas como inversión; en total, cerca de 86.000 toneladas como lingotes y monedas. Una cifra más alta aun, del orden de 95.000 toneladas está en forma de joyas; su tenencia en gran medida es también reserva de valor. Cerca de 5.000 toneladas es oro perdido (en naufragios, accidentes, robos, etc.). Esto deja unas 15.000 toneladas (5% del total) que son las únicas que se usan con fines utilitarios: en electrónica (contactos, chips, conectores), telecomunicaciones, industria aeronáutica y aeroespacial, y como catalizadores o reactivos químicos. El oro, aun siendo un activo físico, no difiere mucho como reserva de valor de los bloques de una cadena de criptomonedas.

El oro, a pesar –o más bien a raíz- del comentario anterior fue siempre una sustancia muy codiciada. Los alquimistas buscaron transmutar otros metales en oro, por supuesto sin lograrlo. El advenimiento de la física nuclear abrió el camino para la transmutación de los elementos, pero el método, si bien factible, no sirve para obtener oro de forma razonable. A modo de chanza química, va una propuesta de transmutación del aluminio y el cobre en oro (y cloro):



En 2024 se produjeron 3.300 toneladas de oro “fresco”, es decir que anualmente el inventario de oro aumenta anualmente alrededor de algo más del 1%. La Figura 33 muestra cómo se distribuye esta producción en los distintos países; China es el principal productor.



*Figura 33. Producción de oro por países (valores aproximados). Producido con IA (Chatgpt) con datos de Top Gold Producing Countries in The World 2025 ([https://economicsinsider.com/top-gold-producing-countries-in-the-world/?utm\\_source=chatgpt.com](https://economicsinsider.com/top-gold-producing-countries-in-the-world/?utm_source=chatgpt.com))*

De esas 3.300 toneladas, alrededor del 15 al 20% son producidas por minería artesanal o de pequeña escala que emplea por lo menos en parte la amalgamación con mercurio en el proceso de beneficio del oro, mientras que el resto es producido por lixiviación con cianuro (especialmente minería a gran escala). Estos procesos son descritos a continuación.

### ***Extracción de oro por amalgamación***

El proceso usado para el beneficio de los minerales de oro por amalgamación con mercurio es muy antiguo. Vitruvio (Vitruvius, aprox. 75-15 antes de la era común) ya menciona el tema en su obra *De Architectura*, como se muestra en la Figura 34.



#### Traducción libre de la versión inglesa de la obra citada:

4. *(La plata viva) se usa para muchos propósitos; sin ella, ni la plata ni el latón pueden enchaparse correctamente. Cuando se ha bordado oro en una vestimenta que está gastada y no se puede usar más, la tela se quema en potes cerámicos; se arrojan las cenizas en agua, se le agrega plata líquida. Esta colecta todas las partículas de oro y se une con ellas. Se vuelca entonces el agua y el residuo se coloca en un paño el cual, al ser estrujado con las manos hace pasar la plata líquida por los poros de la tela, pero retiene el oro en una masa dentro de él.*

*Figura 34. Portada de De Architectura, y párrafo referido al mercurio (traducción propia hecha de la versión inglesa)*

Vitrubio describe una amalgamación incipiente en la que las partículas de oro sólido recubiertas de amalgama son separadas por filtración con un paño.

Es oportuno adelantarnos a la próxima sección que describe la minería de la plata, para mencionar que el mercurio también se usa para el beneficio de minerales de plata y ese proceso jugó un papel muy importante en la América colonial y en el siglo XIX. En Potosí (actual Bolivia) se explotaban minerales superficiales, que contenían plata en estado nativo. Esos minerales se extraían fundiéndolos a altas temperaturas, en un proceso caro y complejo. Por eso pronto se comenzó a usar mercurio. El proceso de amalgamación empleado era el conocido como *beneficio del patio* y había sido desarrollado por Bartolomé de Medina en México. El mismo era una variante de la amalgamación; así lo describía la patente respectiva:<sup>30</sup>

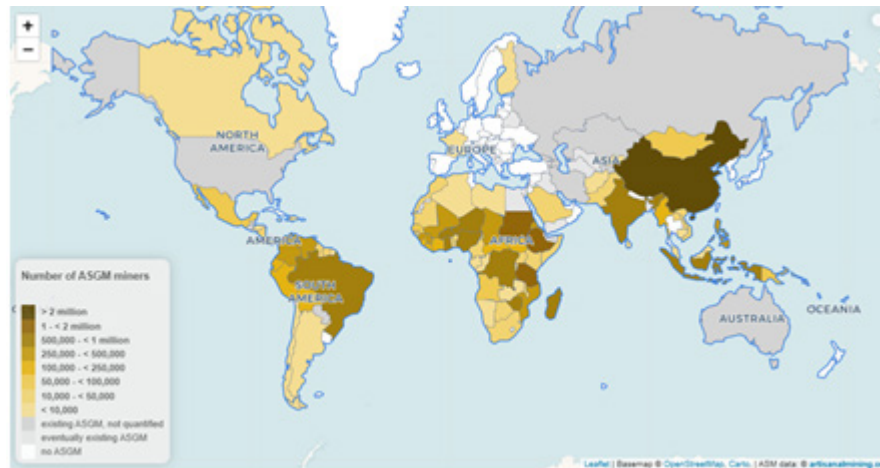
*...con haçogue se puede beneficiar los dhos metales [oro y plata] y saque dellos toda ley que se saca por fundición con mucha menos costa de jente y caballos, y sin greta y çendrada, carbón ni leña, de lo cual se siguiara gran pro en general a toda esta tierra...*

Castillo Martos (2001) describe en detalle la complicada química involucrada en el proceso.

30 Muro L. (1964). Bartolomé de Medina, Introdutor del Beneficio del Patio en Nueva España. Historia Mexicana XIII, 517-531.

En la actualidad, si bien la gran minería de oro y plata ya no usa mercurio, la extracción artesanal<sup>31</sup> de oro y plata todavía recurre a la amalgamación. El impacto ambiental de esta actividad es muy alto, ya que contamina el aire y el agua, y afecta a la salud de mineros y de pobladores en general.

Según la base *ASM Inventory* (ArtisanalMining.org), hay unos 50 millones de mineros artesanales, de los cuales 18 millones se dedican específicamente a la minería de oro (ver Figura 35). Ese sector produce según algunos informes entre el 12% y 15% y según otros alrededor del 20% del oro global. El *Global Mercury Program* (UNEP) estima que el sector es responsable de aproximadamente el 37% de las emisiones antrópicas de mercurio.



*Figura 35. Cantidad de personas dedicadas a la minería artesanal de oro en los distintos países. Fuente: [https://artisanalmining.org/Inventory/?utm\\_source=chatgpt.com](https://artisanalmining.org/Inventory/?utm_source=chatgpt.com)*

El uso de mercurio para extraer oro del mineral puede resultar en la liberación a los sistemas acuáticos de hasta el 70% del mercurio que se pierde; entre 20 y 30% se libera al aire. Los datos sobre el volcado de mercurio al río Amazonas y sus tributarios son impactantes, pero están disminuyendo con el correr de los años. Es así que se estima que en los años alrededor de 1980 se volcaron a la cuenca unas 1.000 toneladas de mercurio, y que el volcado alrededor de 2002 era del orden de 130 toneladas anuales.<sup>32</sup> En 2006, la minería artesanal liberaba 200-250 toneladas de mercurio en China,

31 No entraremos a debatir sobre la distinción entre minería artesanal, minería a pequeña escala y minería ilegal. Si bien algunos de los emprendimientos ilegales son de una escala apreciable, engloba todas estas formas de extraer metales preciosos como minería artesanal.

32 UNDP (United Nations development Program (2002). Removal of Barriers to the Introduction of Cleaner Artisanal Gold Mining and Extraction Technologies, [https://archive.iwlearn.net/globalmercuryproject.org/documents/non\\_country%20specific/Global\\_Mercury\\_Project\\_Inception.pdf](https://archive.iwlearn.net/globalmercuryproject.org/documents/non_country%20specific/Global_Mercury_Project_Inception.pdf).

100-150 toneladas en Indonesia, y entre 10 y 30 toneladas en cada uno de los siguientes países: Brasil, Bolivia, Colombia, Ecuador, Filipinas, Ghana, Tanzania, Venezuela y Zimbabue. Se ve pues que la región sudamericana daba cuenta de la liberación al ambiente de entre 50 y 150 toneladas de mercurio por año.

Un caso importante es el de Tapajos, en Brasil, donde hay más de 2.000 sitios mineros y entre 60.000 y 90.000 mineros artesanales. El oro aluvional (las *pepitas*) fue la fuente principal hasta que esas reservas escasearon y se comenzó a explotar los minerales primarios. En ambos casos se usa mercurio para capturar el oro, y la relación entre el oro obtenido y el mercurio perdido puede llegar a ser de 1:2.<sup>33</sup> Aquí el problema central es la contaminación del agua. En cambio, en Galangan, Kalimantan Central, Indonesia, se quema la amalgama en la ciudad de Kereng Pangi, con el resultado de una muy importante contaminación del aire. Esta situación se repite en países sudamericanos. Shefa Siegel, que coordinara un programa del Departamento de Estado de EE.UU. de apoyo a la pequeña minería en países en desarrollo, decía en 2011, refiriéndose a la ciudad de Segovia, en Colombia:<sup>34</sup>

*Para separar el precioso oro de las piedras comunes, los mineros de pequeña escala acarrear sus minerales a la ciudad, donde lo mezclan con mercurio en molinos cilíndricos que contienen bolas de acero que muelen el mineral en un polvo fino. El mercurio y el oro se unen íntimamente, hasta que, bajo el fuego, el mercurio más volátil se vaporiza de la unión elemental. El resultado... puede ser la exposición de gran número de personas a altos niveles de vapor de mercurio, el que, en casos extremos ... puede conducir al envenenamiento por mercurio con riesgo de vida.*

En Perú, la extracción del oro a partir del mercurio se hace en las llamadas *tiendas de oro*, que son pequeños locales en los que no solo se procesa el oro, sino que también se lo vende; también se venden dólares, y se realizan otras actividades; ver Figura 37. Allí procesan la amalgama (*oro crudo* u *oro verde*, que contiene del orden del 50% de oro) y el *oro refogado*, que contiene del orden de 85 a 95% de oro (el resto es mercurio), en condiciones que tradicionalmente fueron muy poco controladas desde el punto de vista ambiental: la amalgama se quema en un horno. En el contexto de un Proyecto de la *Environmental Protection Agency* (EPA) para reducir las emisiones de mercurio en la extracción

33 Otra estimación establece que, en promedio, se pierde entre 1 y 3 gramos de mercurio por cada gramo de oro producido en la minería artesanal y de pequeña escala (UNEP, 2006).

34 Siegel S. (2011). Threat of Mercury Poisoning Rises With Gold Mining Boom. Ver: [http://e360.yale.edu/feature/threat\\_of\\_mercury\\_poisoning\\_rises\\_with\\_gold\\_mining\\_boom/2354/](http://e360.yale.edu/feature/threat_of_mercury_poisoning_rises_with_gold_mining_boom/2354/)

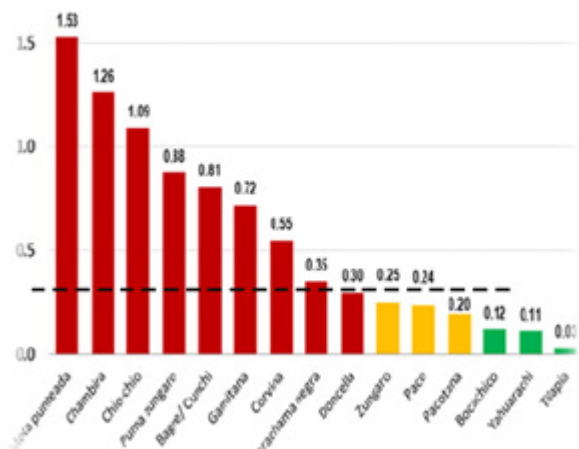
y refinamiento de oro artesanal, dentro de las tiendas de oro en Perú se encontraron niveles de mercurio atmosférico entre 190 y 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece para exposición ocupacional el límite de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y de 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para exposición de la población en general. En los alrededores de las tiendas, se encontraron niveles entre 6 y 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .<sup>35</sup>

35 Ver: [http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/mercurio/Gold\\_Shop\\_Presentation\\_Update\\_Spanish.pdf](http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/mercurio/Gold_Shop_Presentation_Update_Spanish.pdf)



*Figura 36. Tienda de oro y un horno de quemado de amalgama en Laberinto, Perú. Fuente: Fernández L.E. (2008). EPA Proyecto Reducción de emisiones de mercurio en la extracción y refina de oro artesanal. Ver: <http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/mercurio/Gold%20Shop%20Presentation%20-%20Lima%20MEM%20-%20Sep%202015.pdf>*

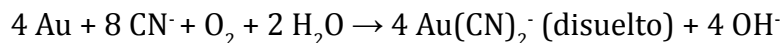
El problema para la salud no se limita a la inhalación de vapores de mercurio. En muchos casos, la subsistencia está asociada a una dieta rica en pescado, y se ha determinado que en regiones donde hay minería artesanal de oro los niveles de mercurio en peces superan con creces los valores estimados como seguros. La Figura 38 muestra los resultados de un estudio realizado por la *Carnegie Institution for Science*, el Proyecto CAMEP (*Carnegie Amazon Mercury Ecosystem Project, 2012*). El resultado combinado de la ingesta de pescado y la exposición por inhalación es que el 78% de los adultos de Puerto Maldonado (Departamento de Madre de Dios, Perú) tiene niveles de mercurio en pelo por encima del valor de referencia internacional (1 ppm), y las mujeres en edad de procrear registran los valores más elevados.



*Figura 37. Niveles de mercurio en pescado de Puerto Maldonado (Perú). La línea punteada indica el límite de referencia de 0,3 ppm*

### ***Extracción de oro con cianuro***

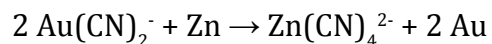
En la minería de oro a gran escala no se usa mercurio; en cambio se aprovecha el poder del cianuro de facilitar la disolución del oro por oxidación. El desarrollo del proceso hidrometalúrgico del cianuro permitió extraer el oro a partir de minerales de baja ley, en situaciones en las que el oro se encuentra en cantidades ínfimas (pocos gramos por cada tonelada de roca), con tamaños de grano normalmente submicroscópicos, y en asociaciones complejas, intercrecido con otros metales, que requieren de la acción de agentes químicos para lograr su separación. Cuando el mineral finamente molido se pone en contacto con aire en presencia de cianuro en las pilas de lixiviación, el oro se disuelve según la ecuación:



Este procedimiento debe llevarse a cabo en medio alcalino, para evitar la formación de cianuro de hidrógeno (HCN), que es volátil y extremadamente tóxico. También se deben eliminar previamente otros metales presentes en mayores cantidades que el oro (por ejemplo, hierro), para evitar un consumo desmedido de cianuro, capaz de complejar a muchos metales.

El proceso de cianuración fue desarrollado a fines del siglo XIX, para enfrentar el agotamiento de los minerales de alta ley en la región de Witwatersrand (o simplemente Rand, que puede traducirse como filón) en Sudáfrica. Esta región da cuenta del 40% del oro producido por los seres humanos. En la época consignada pudo seguir produciendo gracias al desarrollo del proceso de cianuración por John MacArthur y los hermanos Robert y William Forrest en 1887 en Escocia. El proceso MacArthur-Forrest, patentado en 1887, fue usado en el Rand a partir de 1890.

Las aguas con el oro son concentradas y el oro es finalmente recuperado, ya sea por tratamiento con zinc en polvo (proceso Merrill-Crowe), o por extracción electroquímica (ver más abajo). Las ecuaciones químicas correspondientes son:



La pasta (*slurry*) del mineral despojado del oro y los líquidos residuales son enviados a un dique de cola, y el cianuro normalmente es reciclado para su nuevo uso.

Mucho se ha hablado de los riesgos que implica usar una sustancia que es un tóxico agudo para los seres humanos, como es el cianuro. En realidad, el cianuro usado en minería representa solo el 20 o 30% del total del cianuro producido. La industria que más cianuro consume es la petroquímica, especialmente para la fabricación de plásticos. La diferencia esencial es que en este caso el cianuro se usa en la fábrica y se consume, mientras que para usarlo en la minería del oro debe ser transportado por caminos muchas veces precarios, y los desechos se acumulan en los diques de cola.

El uso del cianuro no ha causado desastres de magnitud tal que genere cuantiosas pérdidas de vidas humanas, como sí ha ocurrido con el mercurio (y también el carbón). Es notable que en el Rand sudafricano, que viene usando cianuro desde hace 135 años no hay reportes de accidentes que lo involucren –o por lo menos yo no los encontré. El accidente<sup>36</sup> más severo relacionado con el uso de cianuro en minería tuvo lugar en Baia Mare, Rumania, donde estaba instalado el dique de colas de la mina de oro y plata operada por Aurul SA, propiedad de *Esmeralda Exploration Limited* (australiana) y

36 El término accidente puede generar controversias. Sin pretender entrar en polémicas, aquí se usa para designar un acontecimiento imprevisto, cualquiera sea su causa.

*Remin* (rumana). El dique cubría 93 hectáreas con una profundidad máxima de 20 metros. En enero de 2000 se rompió el dique, aparentemente porque no pudo soportar la presión de volúmenes de agua inusualmente grandes, debidos a la abundante precipitación. Se descargaron al río Sasa más de 100.000 m<sup>3</sup> de aguas que contenían cianuro y metales pesados. La pluma de aguas contaminadas se fue desplazando a lo largo de los ríos Lopus, Somes y Tisza, para ingresar en el Danubio y finalmente alcanzar el mar Negro. La contaminación mató muchos peces, ya que en concentraciones de 20 a 76 µg/L, el cianuro es mortal para una gran cantidad de especies acuáticas. Las concentraciones de cianuro medidas durante el derrame, en las proximidades del mismo, llegaron a 19 mg/L, y las mediciones en el delta del Danubio, un mes después, arrojaron el valor de 58 µg/L.

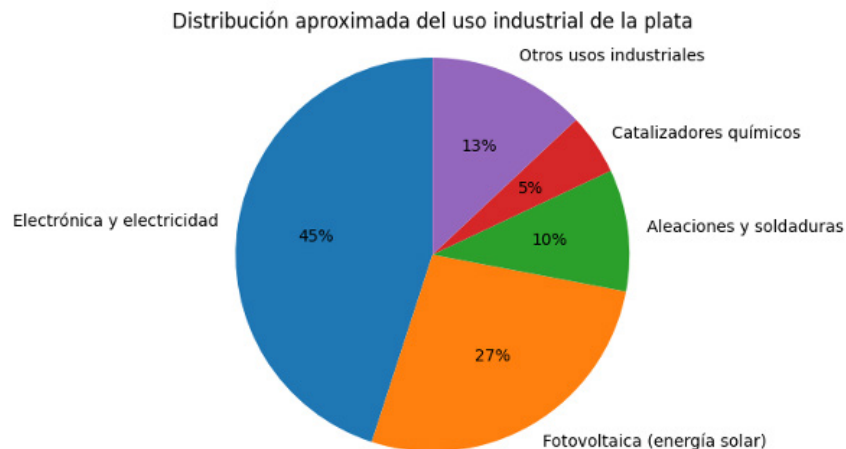
También en Argentina se registró un derrame de aguas contaminadas con cianuro y metales diversos, provenientes de la mina Veladero de Barrick Gold, en las proximidades de Jáchal, en San Juan. El derrame ocurrió en 2015 y generó alarma en los poblados próximos. La provincia de San Juan le pidió al programa UNOP de Naciones Unidas un estudio de la situación ambiental resultante. Dicho estudio determinó afectaciones en las proximidades más cercanas al derrame, con acumulación de lodos y niveles altos de varios metales, pero no encontró datos preocupantes a partir de pocos km desde el derrame. Por supuesto, el tema se judicializó, pero diez años más tarde, lo que queda es una causa judicial que prescribió, sin resultados que valga la pena recordar. Como en otros temas ambientales, resultó muy difícil aclarar dudas en medio de un debate acalorado y de posiciones irreductiblemente opuestas entre ambientalistas y mineros.

Una de las preocupaciones importantes alrededor del uso de cianuro en minería es su uso en emprendimientos ilegales, pequeños o de media escala, que no tienen controles ni regulaciones que respetar. Este problema afecta a países del África, de Asia y también de Sudamérica (Colombia, Brasil y Perú).

## **Plata**

A diferencia del oro, solo el 30% de la producción de plata se usa como reserva monetaria y para joyería. El 70% restante se usa en aplicaciones industriales. Dentro de este 70%, el uso más importante

es en electrónica y electricidad; la plata es el mejor conductor de la electricidad, superior al cobre. La Figura 38 muestra esos usos.



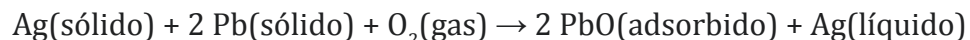
*Figura 38. Distribución de los usos industriales de la plata. Gráfico generado con IA (chat GPT). Los porcentajes son estimaciones de consenso a partir de datos del World Silver Survey (Silver Institute) y literatura técnica; pueden variar algunos puntos según el año.*

Una fracción no despreciable (del orden del 15%) es usada en forma de compuestos químicos de la plata, lo que marca una diferencia importante con el oro. En cambio, la plata, al igual que el oro, no encuentra uso en metalurgia, como un metal estructural. Eso los distingue del otro miembro de su grupo en la Tabla Periódica de los elementos químicos, el cobre, que se discute más abajo. La plata se usa como aditivo en soldaduras libres de plomo, basadas en estaño, con 3-4% de plata y menos del 1% de cobre.

La plata y sus compuestos tienen propiedades bactericidas que se usan ampliamente, en formulaciones comerciales como sulfadizina de plata, o como nanopartículas de plata metálica. Estas fueron usadas en el desarrollo de barbijos durante la pandemia de COVID-19 por investigadores de las universidades de San Martín y Buenos Aires, con apoyo de CONICET.

La plata fue un elemento muy raro y muy caro, más caro que el oro, porque es menos frecuente encontrarla en estado elemental pura, y recién cuando se desarrolló el método para separarla de otros metales se volvió más común.

El primer método empleado para ello fue el de copelación. Los minerales que se usaban eran menas de plomo que contenían pequeños porcentajes de plata: galena (PbS) o cerusita (PbCO<sub>3</sub>). El calentamiento de estos minerales produce plomo que disuelve a la plata. Posteriormente esta aleación es calentada en presencia de oxígeno, con lo cual el plomo se vuelve a oxidar para producir el óxido líquido que se adsorbe en un adsorbente adecuado. Se libera así la plata líquida:



En las minas de Potosí se empleó originalmente un método muy sencillo para obtener la plata a partir de su cloruro, que estaba presente en forma del mineral cerargirita. Después de la trituración y molienda, se lo reducía con carbón o con cobre, lo que generaba la plata metálica. Cuando la cerargirita se agotó se debió recurrir a otros minerales de plata también presentes, esencialmente sulfuros de plata o sulfuros de plata y arsénico o antimonio. A estos minerales se les aplicaba el beneficio del patio, ya descrito para el oro, lo que permitía generar amalgamas de plata. Como en el caso del oro, el mercurio se volatilizaba calentando para obtener la plata. A veces se recuperaba el mercurio, pero muchas veces se perdía en el ambiente.

En los siglos XVII y XVIII el Cerro Rico de Potosí llegó a producir el 60% de la plata del total mundial. La necesidad de mano de obra, ante la insuficiencia de los nativos, llevó a traer de África unos 5.000 esclavos negros. El historiador afroboliviano Juan Angola describe las condiciones de trabajo:

*Llegaban a ser hasta trece trabajadores por hornaza [horno para la fundición de los metales]. Tapaban las ventanas con cueros y tenían que trabajar con un candil de vela. No había diferencia entre el día y la noche. Los turnos podían ser de entre 15 y 20 horas.*

Y continúa describiendo otra tarea:

*Hombres y mujeres pisaban y agitaban con los pies la mezcla de mineral molido con mercurio, dañándose los dedos y quedando muchos de ellos mancos por el efecto del metal.<sup>37</sup>*

37 Tomado del artículo de El País/50 La oculta pero centenaria historia afroboliviana. <https://share.google/y8GKVcprcMo0YZ2aV>.

La explotación minera de Potosí contaminaba –y en buena medida todavía contamina- los cursos de agua que son afluentes del río Pilcomayo. Dice Nicolás del Techo, en su *Historia de la Provincia del Paraguay de la Compañía de Jesús*, en 1611 (Nicolás del Techo, *Historia de la Provincia del Paraguay de la Compañía de Jesús*, Tomo II, Libro Quinto, Capítulo III. La [Biblioteca Virtual de Paraguay ofrece el texto](#));

*Que al entrar en el Pilcomayo desde la confluencia del río Tarapaya, era famosa entre los mineros de Potosí la opinión de que “en sesenta y seis años, desde 1545 que se descubrió el cerro (Rico), hasta el año 1011 (sic)..., las corrientes de Tarapaya y del Pilcomayo habrían arrebatado cuarenta millones de plata; y por el azogue [mercurio] con que se beneficia ese apetecido metal, tanta cantidad que bastaba y sobraba para infectar de tal manera sus aguas, que en muchas leguas después de aquel mineral no vivía ni podía conservarse pez alguno con vida.”*

En la actualidad la plata se obtiene esencialmente como subproducto (de alto valor por supuesto) de la minería de otros metales que contiene plata. Por ejemplo, de la ya mencionada galena (PbS) se obtiene plata como subproducto del plomo mediante el proceso Parkes. Se trata los bloques (bulliones) de plomo con cinc fundido, que disuelve la plata y se separa del plomo como una espuma. Esa aleación de cinc y plata es luego sometida a un proceso de destilación que deja la plata libre.

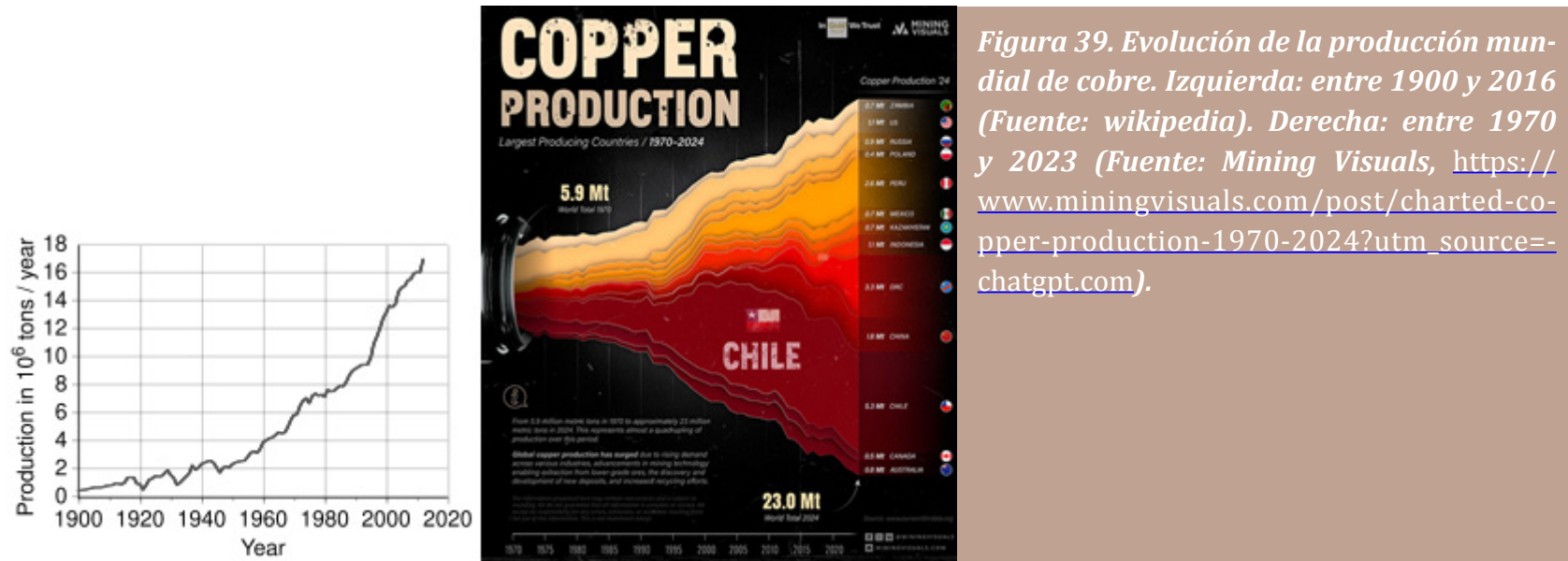
La plata también suele estar presente en los minerales de cobre, y se la separa durante el proceso de refinado electrolítico (ver más abajo).

Sin embargo, una fracción importante se sigue obteniendo de depósitos primarios de plata. En la actualidad ya no se usa el mercurio por su inaceptable impacto ambiental, sino que se recurre a la extracción con cianuro, en un proceso similar al descrito para el oro.

## **Cobre**

La historia del cobre es la historia de la humanidad. Comenzó a usarse hace diez milenios, aprovechando filones de cobre metálico; unos tres milenios más tarde, los seres humanos aprendieron a

obtenerlo a partir de sus sulfuros, y uno o dos milenios después aprendieron a alearlo con estaño para obtener el bronce. En los cinco o seis milenios que siguieron a la obtención del bronce hasta la actualidad siguió siendo el metal más explotado después del hierro y el aluminio. Su producción se incrementó exponencialmente durante el siglo XX, y ese crecimiento exponencial no se detuvo en el siglo XXI, tal como se ve en la Figura 39. En 2023 la producción mundial se estimó en 23 millones de toneladas, de las cuales entre Chile y Perú daban cuenta del 35%.



Chile es el primer país productor de cobre con cerca de cinco millones y medio de toneladas producidas en 2023. En el Capítulo 7 se describirá la historia del salitre en la región que Chile conquistó de Bolivia y Perú en la guerra entre 1879 y 1884. Es esa misma región se encuentran ocho de las diez minas de cobre más grandes de Chile, entre ellas las de Escondida, Collahuasi y Chuquibambilla. Fuera de esa región se encuentra El Teniente, en la Región de O’Higgins.

A principios del siglo XX el descubrimiento del método de Haber-Bosch para sintetizar amoníaco a partir del nitrógeno del aire hizo entrar en crisis la producción de salitre, destinado esencialmente a fertilizantes. Esa crisis fue superada por el desarrollo de la extracción de cobre, que comenzaba a ser requerido extensamente como conductor de la electricidad. En estas épocas en que muchos plantean la necesidad de restringir el rol del Estado, es interesante la cronología de las empresas productoras de cobre en Chile.

Hasta 1966 las empresas eran privadas y de capitales extranjeros. Dice la página de la Compañía Codelco (CODELCO Educa):

*Se pensaba que el cobre era demasiado importante como para que las decisiones estratégicas en torno a la Gran Minería estuvieran en manos de empresas extranjeras. De esta manera, durante el gobierno de Eduardo Frei Montalva en 1966 se realizó lo que se conoce como la «Chilenización» del cobre, que consistió en la adquisición por parte del Estado de Chile de un porcentaje de acciones de las grandes compañías mineras extranjeras.*

Las leyes chilenas definen la Gran Minería del Cobre (GMC) como el conjunto de empresas que producen 75.000 toneladas anuales o más. Históricamente, las dos grandes empresas extranjeras que constituían la GMC eran la *Kennecott Corporation* y *Anaconda Copper Company*, ambas norteamericanas.<sup>38</sup> La primera explotaba la mina El Teniente y la segunda Chuquicamata y otras. La chilenización señalada en el párrafo anterior consistió en la adquisición del 51% de las acciones de El Teniente y el 25% de las de Chuquicamata.

38 En 1997 Kennecott fue adquirida por la compañía inglesa Rio Tinto.

Más adelante, en 1971, en la presidencia de Salvador Allende se nacionalizó la explotación del cobre, creándose la Corporación Nacional del Cobre (Codelco) que adquirió el total de la propiedad de todas las grandes mineras. El régimen sigue hasta la actualidad, como ejemplo de empresas estatales exitosas, a pesar de haber atravesado Chile dictaduras sangrientas y, ya en democracia, alternancias en el gobierno de partidos de derecha y de izquierda. También es cierto, sin embargo, que las dos explotaciones mayores en la actualidad de cobre, Escondida y Collahuasi, son operadas por empresas internacionales, como Rio Tinto, Glencore, etc..

## Cuadro

### Incendios, explosiones y residuos tóxicos en la minería de cobre

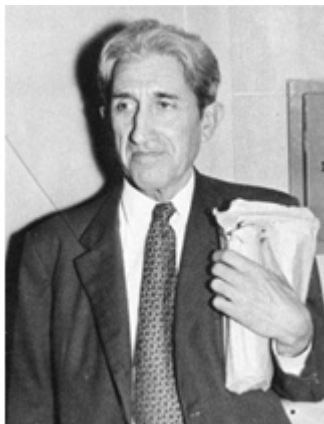
A lo largo de la historia de la minería del cobre en Chile —particularmente en el siglo XX y XXI— se han registrado varios desastres mineros de alto impacto, asociados a derrumbes, explosiones, fallas de infraestructura, contaminación o colapso de tranques de relaves. El más grave ocurrió hace 80 años, en 1945 en la mina El Teniente: es la llamada *tragedia del humo*. Un incendio en uno de los portales de acceso a los túneles provocó una pluma de gases con monóxido de carbono que llenó los túneles y mató 355 trabajadores. Siete años después, una explosión subterránea en Chuquicamata mató 45 operarios. También se registraron episodios de derrames de desechos (relaves). Y se puede agregar el conocido episodio ocurrido en 2010 en la mina de oro y cobre de San José; 33 mineros permanecieron encerrado en los túneles durante 69 días.

A nivel mundial, hay muchos registros en la minería de cobre de colapsos de diques de cola, con liberación al ambiente de grandes cantidades e lodos relaves).

En la Argentina, Altos de la Alumbreira, en Catamarca produjo grandes cantidades de cobre. A principios del siglo XXI llegó a producir 200.000 toneladas anuales, hasta su agotamiento y cierre en 2018. En la actualidad, la producción de cobre en la Argentina es solo marginal.

La historia de La Alumbreira es interesante. El yacimiento fue descubierto por un geólogo de la Universidad Nacional de Tucumán, Abel Peirano (Figura 40).<sup>39</sup> Entre 1940 y 1943 Peirano recorrió el distrito de Agua del Dionisio, caracterizó la veta de Farallón Negro y comenzó a registrar los posibles yacimientos, previendo la potencialidad minera de la región. Después de más de una década de trabajos de campo en la región, y después de superar conflictos institucionales y políticos, en 1958 se firmó el Acta de Farallón Negro, que condujo a la creación de la empresa Yacimientos Mineros Agua de Dionisio (YMAD), con un Directorio de cinco miembros, uno por Nación, dos por la provincia de Catamarca y dos por la Universidad Nacional de Tucumán.

39 En realidad, Peirano era farmacéutico, egresado de la Universidad de Buenos Aires. Se interesó en Tucumán por la Geología y la Minería, impulsado por Miguel Lillo, al punto de ser designado en 1938 Director del Instituto de Mineralogía y Geología.



*Figura 40. Abel Peirano (1896.1969). Fuente: G. Aceñolaza, Farallón Negro. En [https://www.eltucumano.com/adjunto/2024/05/30/aceñolaza\\_farallon\\_negro.pdf](https://www.eltucumano.com/adjunto/2024/05/30/aceñolaza_farallon_negro.pdf)*

Para la explotación del yacimiento, YMAD constituyó una Unión Transitoria de Empresas (UTE) con Minera Alumbreira Ltd., empresa gerenciada por la compañía *Xtrata*, basada en Suiza. La extracción de minerales ocurrió entre 1997 y 2018, centrada especialmente en concentrado de cobre y oro que eran exportados para su procesamiento en el exterior. Transcurrieron casi dos décadas desde las observaciones iniciales de Peirano hasta que se constituyó YMAD, y casi tres décadas más hasta que comenzó la producción de minerales, producción que duró otras dos décadas. El negocio minero es complejo, riesgoso y muy caro.

La operación de Bajo La Alumbreira no estuvo libre de controversias ambientales. Entre los conflictos, se denunció la contaminación con metales del canal DP2 que descarga en el río Salí (provincia de Tucumán). También hubo fuertes reclamos locales por los derrames ocurridos en el trayecto del mineraloducto que transportaba el concentrado hasta el canal DP2, por ejemplo en las cercanías de la ciudad de Concepción.

Incluso se cuestionó el uso por la Universidad Nacional de Tucumán y por el conjunto de las universidades nacionales de las regalías que dejaba la explotación de la mina.

Una de las cuestiones ambientales más importantes es el consumo de agua, tema particularmente sensible en ambientes áridos.

En la actualidad, Nación ha transferido su participación en YMAD a la provincia de Catamarca y se encuentra en discusión la posibilidad de explotar el distrito de Agua Rica, aldeaño al explotado por La Alumbreira.

Hay consenso mundial de que la demanda de cobre –y su precio- irá en aumento fuerte, en buena medida por la demanda originada en la inteligencia artificial y en la transición energética. En ese contexto existen en la actualidad varios proyectos de explotación de cobre en la Argentina. La compañía Glencore tiene un proyecto muy importante en San Juan, El Pachón, en el que se contempla que podría invertir más de 9.000 millones de dólares. El proyecto está aprobado dentro del esquema RIGI (Régimen de Incentivos para Grandes Inversiones), pero todavía se encuentra en la fase exploratoria. Muy grande también es el proyecto Vicuña, que busca explotar los filones Josemaría y Filo del Sol, también en la provincia de San Juan. Vicuña es un proyecto de la minera australiana BHP y *Lundin Mining*, canadiense. Este proyecto prevé comenzar a exportar concentrado de cobre, plata y oro hacia 2030. Finalmente, el proyecto Taca-Taca, en la provincia de Salta, de la minera canadiense *First Quantum Minerals*, en proceso de adhesión al RIGI planea invertir USD 5.550 millones, y calcula producir 290.000 toneladas anuales de cobre, además de oro y otros metales.

El desarrollo de estos proyectos está íntimamente ligado al debate planteado en los días en que termino de escribir este libro, sobre posibles modificaciones a la ley de glaciares. Los yacimientos se encuentran en altitudes extremas, lo cual implica muy probablemente la afectación de glaciares o ambientes periglaciares.

Los minerales más abundantes de cobre son sulfuros. Estos son los que se explotan en Chile y también los que se explotaron en La Alumbreira. Los concentrados que esta última exportaba se trataban en hornos en un proceso pirometalúrgico, que transformaba los sulfuros en cobre impuro y dióxido de azufre. Por ejemplo:



El dióxido de azufre es transformado en ácido sulfúrico (ver Capítulo 3), que es un subproducto del proceso.

En la minería a cielo abierto, como la que se practicó en Chuquicamata hasta 2019, el mineral se muele y se coloca sobre un terreno impermeabilizado. Se vuelca sobre él ácido sulfúrico diluido para disolver el cobre formando una solución de sulfato de cobre. Esta solución es recogida en un dique y bombeada a una planta de tratamiento. En esta planta en primera instancia se hace una extracción con solvente que genera una solución más pura y concentrada de sulfato de cobre. En la segunda etapa esta solución es tratada electrolíticamente, como se describe más adelante. También el cobre obtenido por procesos pirometalúrgicos es purificado electrolíticamente.

## Hierro

Los minerales de hierro son sus óxidos, en especial la hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El mayor productor de minerales de hierro es Australia. Le siguen Brasil y China, y más atrás India y Rusia.

La minería de hierro en Brasil ha sido responsable de tragedias muy importantes. En 2019 se rompió el dique de cola de la mina de la empresa Vale, Córrego de Feijão en Brumadinho, en el estado de Minas Gerais. El dique se derrumbó y derramó miles de metros cúbicos de agua y barro tóxico sobre la región, lo que causó la muerte de unas 270 personas, en su mayoría personal de la mina. Anteriormente, en 2015, con menor cantidad de víctimas fatales pero con un impacto ambiental más severo, había colapsado otro dique de cola en la localidad de Mariana, también en Minas Gerais. de la misma empresa, ahora en asociación con BHP Billiton. El dique Fundão colapsó, liberando un torrente de lodos que atravesó y sobrepasó otro dique de colas, Santarem, y se desplazó por el valle del río Gualaxo do Norte. El pueblo de Bento Rodrigues fue prácticamente destruido por esa avalancha de residuos de minería; algunas casas quedaron sepultadas, muchos barrios quedaron intransitables, y hubo once muertos y quince desaparecidos. El río Doce, que provee de agua a varios municipios, sufrió una severa contaminación.

A partir de sus minerales el hierro se obtiene en los altos hornos, por reacción con carbón. Simplificando, la ecuación global puede escribirse como:



La Figura 41 muestra un alto horno. Por arriba se carga el mineral y el carbón (coque, ver Capítulo 2), por abajo se insufla aire y se recoge el hierro fundido impuro –el arrabio– que luego es purificado para disminuir su contenido de carbón, y eventualmente agregar aleantes.

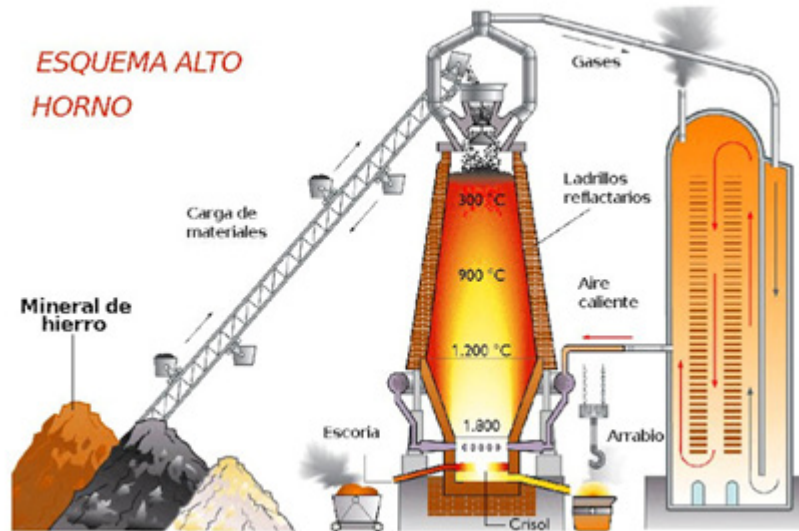
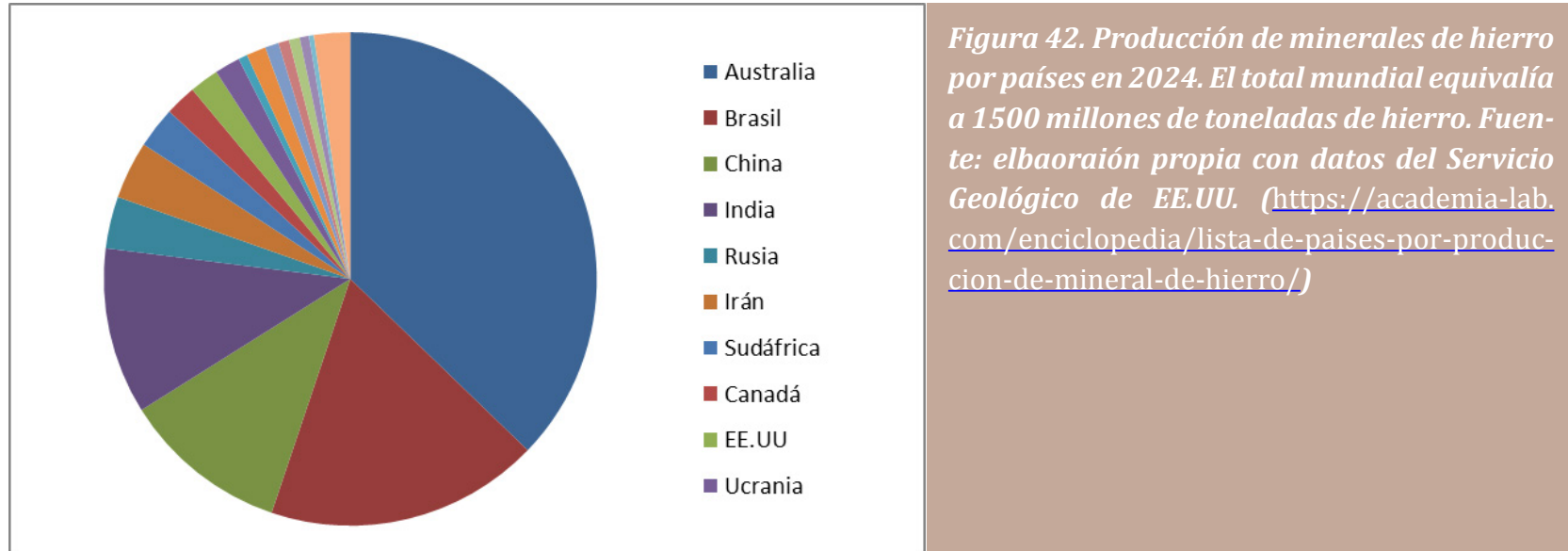


Figura 41. Esquema de un alto horno. Fuente: <https://technologic-ind.blogspot.com/2010/11/que-es-un-alto-hornopara-que-se-utiliza.html>

Este proceso tiene en general un alto impacto ambiental, por un lado por el alto consumo de energía, y por otro porque usa carbón como combustible y como agente para quitar el oxígeno a los óxidos metálicos. Se generan así cantidades importantes de dióxido de carbono que contribuyen significativamente a las emisiones de este gas de efecto invernadero. Además, si los minerales contienen azufre (caso muy frecuente) se forma dióxido de azufre, gas contaminante (ver Capítulo 3). La formación de dióxido de azufre acompaña a todos los procesos de obtención de metales a partir de sus sulfuros, como ya vimos para el mercurio y el cobre.

La producción de hierro y a partir de él sus aleaciones como los aceros, fue un símbolo del desarrollo de los países en el siglo XX. En 2024 se produjeron globalmente minerales que contenían 1600 millo-

nes de toneladas de hierro. La Figura 42 muestra la distribución por países; el principal productor y exportador de minerales de hierro es Australia, seguido por Brasil.



Según datos de diciembre de 2025, están operando en el mundo 853 altos hornos, de los cuales 561 están en China y 89 en India. En nuestra región, el mayor productor de mineral, Brasil, tiene 29 altos hornos. Por contraste, Australia, el mayor productor de mineral de hierro tiene solo dos, y EE.UU. un número modesto: 12. La producción de hierro es pues más bien una característica de países con desarrollo intermedio, de los países que se están desarrollando a buen ritmo, mientras que los países desarrollados priorizan actualmente otro tipo de actividades productivas.

Es interesante la evolución de la metalurgia en la Argentina. Lo primero que se instalaron fueron fundiciones que usaban chatarra -o cualquier elemento metálico basado en hierro- como material a fundir para fabricar armamento. Se dice que Fray Luis Beltrán fundió hasta las campanas de las iglesias

para fabricar las armas del ejército de San Martín. La Casa Amarilla de la Boca en la ciudad de Buenos Aires, actualmente predio de Boca Juniors comenzó como una fundición en 1856.

El gran impulso al desarrollo de la siderurgia vino recién un siglo más tarde en la década de 1940, después del descubrimiento del yacimiento de hematita en Zapla, Jujuy. Este descubrimiento generó las condiciones para la creación de la Dirección General de Fabricaciones Militares, liderada por el General Manuel N. Savio. El Plan Siderúrgico Nacional de 1946 dio origen a la creación de la empresa estatal Altos Hornos Zapla.

Es precisamente la primera etapa de la siderurgia, la obtención de arrabio a partir de minerales de hierro la que nos interesa; para ello se usan los altos hornos ya descritos. Lo que viene después, las fundiciones, la laminación, la obtención de aleaciones. puede consultarse en el artículo de L. Iurman (2022).

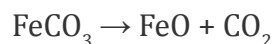
Argentina no es un país rico en minerales de hierro. El yacimiento de Zapla era de baja ley y eventualmente, en la década de 1990, dejó de explotarse. En la actualidad la empresa Aceros Zapla usa hornos eléctricos y como insumo solamente chatarra.

Se intentó explotar otro yacimiento de mineral de hierro: el de Sierra Grande, en la provincia de Río Negro. Hacia 1967 se constituyó la empresa Hierro Patagónico de Sierra Grande Sociedad Anónima Minera (HIPASAM) en la órbita de la Dirección General de Fabricaciones Militares. El emprendimiento tuvo corta vida, ya que en el marco de la reforma del Estado a partir de 1989, la empresa se disolvió; los activos pasaron a una empresa Provincial, HIPARSA, de actividad muy reducida. En 2006 se incorporaron capitales chinos con la empresa Minera Sierra Grande. Después de un comienzo auspicioso, la producción decayó fuertemente y en la actualidad la extracción de mineral está virtualmente paralizada.

En 1960 la empresa estatal SOMISA comenzó a operar un alto horno en San Nicolás, provincia de Buenos Aires. Ese horno sigue operando en 2025, ahora en propiedad de la empresa Ternium. El mineral se importa de Brasil.

La pirometalurgia se usa también para procesar minerales que no son óxidos, especialmente sulfuros y carbonatos. En estos casos, se requiere una etapa previa a la reducción con coque (u otra sustancia). En el caso de los sulfuros, esa etapa es la tostación, la transformación del sulfuro en óxido por una corriente de aire, con liberación de dióxido de azufre. Ya describimos los ejemplos de los minerales sulfurados de mercurio y cobre.

Si los minerales son carbonatos, la etapa inicial es la calcinación, la descomposición del carbonato con liberación de dióxido de carbono y producción del óxido metálico. Por ejemplo, si se pretende obtener hierro a partir del mineral siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), es preciso tostarlo previamente para eliminar el dióxido de carbono:



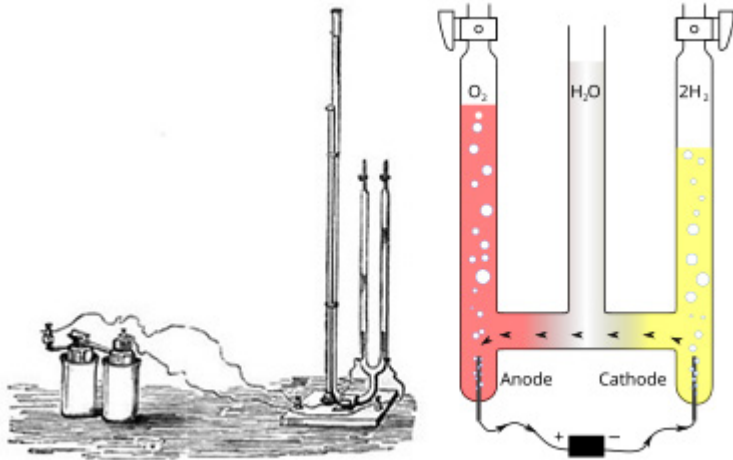
### Los procesos electroquímicos

Los procesos electroquímicos se basan en la aplicación de una corriente eléctrica a una solución que contenga una sal del metal buscado, o a la masa fundida del óxido o de la sal del metal.

En 1866 August von Hoffmann en Alemania hizo pasar corriente por una solución acuosa de sales de sodio, como el sulfato. Ese proceso no genera metales, sino que produce la electrólisis del agua:



El proceso se completa con el transporte externo de los electrones del ánodo al cátodo y con la neutralización en el medio acuoso de los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ . La Figura 43 muestra un dibujo de época del aparato usado por Hoffmann y al lado el esquema del mismo.



*Figura 43. A la izquierda un dibujo de 1860 del equipo usado por Hoffmann, A la derecha, un esquema que muestra las dos ramas donde se recolecta el hidrógeno y el oxígeno. La rama central es para agregar agua. Fuente: Wikipedia. [https://es.wikipedia.org/wiki/Volt%C3%A1metro\\_de\\_Hofmann](https://es.wikipedia.org/wiki/Volt%C3%A1metro_de_Hofmann)*

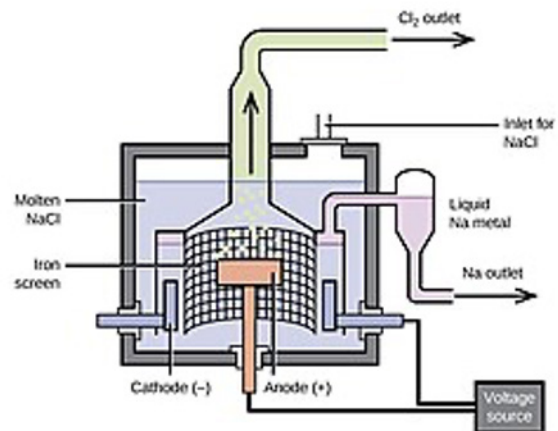
Este proceso se sigue usando en la actualidad como fuente de hidrógeno verde. Para ello la energía usada es la eólica, que se acopla a un electrolizador que descompone al agua. Sin embargo, ya mencionamos en el Capítulo 2 que el hidrógeno producido por esta vía es muy poco.

La electrólisis de soluciones acuosas de sales de sodio no conduce a la producción de sodio metálico, porque el agua es reducida a hidrógeno antes que los iones sodio sean reducidos a sodio metálico. Para obtener sodio se debe llevar a cabo la electrólisis de sales fundidas de sodio (concretamente el cloruro) o usar un cátodo de mercurio que amalgama al sodio evitando que reaccione con el agua. Esta alternativa se usa en el proceso Castner-Kellner, descrito más abajo.

### ***El proceso Hall-Héroult de obtención de aluminio***

La electrólisis de sales y óxidos fundidos es una tecnología muy usada. Como los puntos de fusión de las sales y los óxidos son elevados, se busca disminuirlos agregando fundentes, sustancias que son capaces de bajar el punto de fusión de la sal o del óxido. En el caso del cloruro de sodio, el agregado de cloruro de calcio permite fundir la mezcla a temperaturas cercanas a 600°C, mientras que el punto de fusión del cloruro de sodio es de 801°C.

El proceso de electrólisis de cloruro de sodio fundido se conoce como proceso Downs. James Downs patentó en EE.UU. en 1924 su proceso. La Figura 44 muestra un esquema de la celda de Downs.



*Figura 44. Esquema de la celda de Downs para la electrólisis de cloruro de sodio fundido. Tiene un ánodo de c carbón donde se descarga el cloro gaseoso y un cátodo de hierro donde se descarga el sodio fundido. Fuente: Wikipedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Downs\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Downs_cell).*

Si bien la demanda de sodio metálico no es elevada, se estima que se producen unas 10.000 toneladas anuales mediante el proceso Downs.

El proceso más importante basado en la electrólisis de sales fundidas es el de Hall-Hérault para obtener aluminio.

El aluminio es un elemento abundante en la corteza terrestre, donde se encuentra predominantemente como aluminosilicatos, pero el mineral que se usa para obtener aluminio es la bauxita, que contiene alúmina (óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), usualmente asociada a óxidos de hierro.

El mundo produce anualmente unos 450 millones de toneladas de bauxita, y de allí se extraen 142 millones de toneladas de alúmina. Los principales productores de bauxita y alúmina son China, Australia y Brasil (en ese orden).

El aluminio es un metal muy liviano y despertó interés en los químicos desde que fuera aislado por primera vez en 1825, pero la dificultad en su obtención lo transformó en una rareza, más caro que los metales preciosos. Recién en 1866 se diseñó el proceso de obtención industrial de aluminio. Como ya dijimos, la fuente principal de aluminio es la bauxita. Casi simultáneamente se desarrollaron el proceso hidrometalúrgico para separar los óxidos de aluminio de los de hierro de la bauxita y el proceso electroquímico para obtener el aluminio metálico a partir de los óxidos de aluminio provenientes de la purificación de la bauxita.

El proceso de separación del hierro fue desarrollado por el químico austríaco Carl Bayer,<sup>40</sup> quien lo patentó en 1889. Para ello aprovechó una propiedad característica de los óxidos de aluminio, que los distingue de los de hierro: su solubilidad en soluciones concentradas de hidróxido de sodio:



Se remueven los óxidos de hierro insolubles, y se precipita nuevamente el óxido de aluminio haciendo disminuir la alcalinidad del medio por agregado de ácido. La disolución de bauxita se lleva a cabo en recipientes cerrados a temperaturas elevadas, entre 140 y 240°C, dependiendo de la estructura del óxido de aluminio presente en la bauxita.

El mayor derrame de relaves de la historia ocurrió alrededor de un dique de cola de una planta de producción de alúmina a partir de bauxita. Fue en Kolontár / Ajka, en Hungría en el año 2010. Al romperse un dique se liberó cerca de un millón de metros cúbicos de desechos. Estos desechos tenían el aspecto de un barro rojo por los óxidos de hierro presentes. El lodo alcanzó entre 1 y 2 metros de altura e inundó varios pueblos. El saldo en víctimas fatales fue de diez personas muertas.

El proceso de obtención de aluminio por electrólisis de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fundida fue patentado casi simultáneamente en 1886 en Francia por Paul Héroult y en EE.UU. por Charles Hall. Este proceso se basa en el agregado de un fundente para poder obtener l alúmina líquida a temperaturas razonables. La alúmina pura funde arriba de los 2000°C, por lo que el proceso se lleva a cabo en presencia de criolita,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ . Se consigue así una masa fundida a 900°C. Originalmente esto se lograba agregando

40 Carl Bayer era hijo de Friedrich Bayer, fundador de la compañía química que aun hoy es una importante empresa química y farmacéutica. En cambio, no tiene parentesco con Adolf von Baeyer, Premio Nobel de Química en 1905 por sus descubrimientos de colorantes, entre ellos el índigo (ver Capítulo 6). No tenía parentesco con Otto Bayer (1902-1982), también mencionado en el Capítulo 6 por la síntesis de poliuretanos y que fuera alto directivo de la empresa Bayer.

el mineral criolita, pero el mismo prácticamente se agotó, por lo que ahora se usa trifluoruro de aluminio y fluoruro de potasio para generar una criolita sintética. La alúmina fundida contiene cationes  $\text{Al}^{3+}$  y aniones óxido  $\text{O}^{2-}$ .

La cuba electrolítica tiene ánodos y cátodo de carbón. Allí ocurren las reacciones:

Cátodo:  $\text{Al}^{3+} + 3 \text{ electrones} \rightarrow \text{Al}$  (líquido)

Ánodo:  $\text{C} + 2 \text{ O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2(\text{gas}) + 3 \text{ electrones}$

La Figura 45 muestra un esquema de la celda electrolítica.

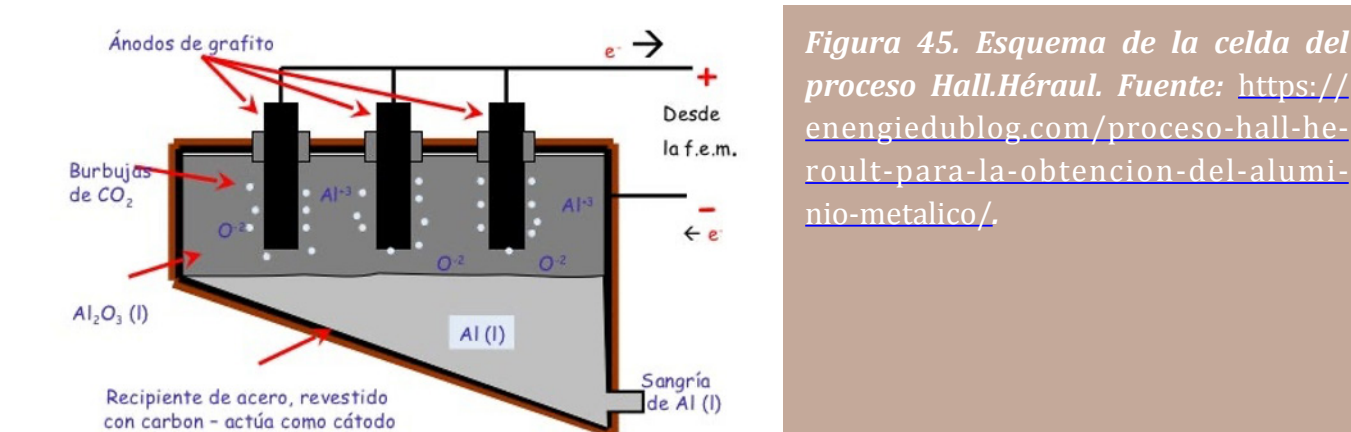


Figura 45. Esquema de la celda del proceso Hall.Héroult. Fuente: <https://enengiedublog.com/proceso-hall-heroult-para-la-obtencion-del-aluminio-metalico/>.

A partir de la bauxita se producen del orden de 72 millones de toneladas de aluminio. Por lejos, China es el principal productor de aluminio. Su producción anual es del orden de 43 millones de toneladas (casi el 60% de la producción mundial). Lejos, con una producción diez veces menor o menos, le siguen India, Rusia, Canadá y otros.

En Argentina se instaló en Puerto Madryn la fábrica de aluminio de Aluar, que comenzó a producir en 1974. En la actualidad Aluar produce más de 400.000 toneladas anuales. Según su "Reporte de

Sostenibilidad 2023-2024”, su producción real de aluminio líquido fue de 443.507 toneladas en ese periodo. De su producción total, aproximadamente 70 % se destina a exportación.

Aluar importa la alúmina de Australia, y cubre los altos requerimientos de energía con la producción de la Central Hidroeléctrica Futaleufú, de cuyo paquete accionario compró el 59% en 1995. Además, desde 2019 creó un Parque Eólico para autogeneración de energía.

La producción de Aluar en Puerto Madryn ha generado algunas controversias, en especial sobre la contaminación del aire y del agua por fluoruros. Estos provienen de los fluoruros que se usan como fundente.

### ***Refinado electrolítico del cobre***

Las tecnologías electroquímicas se usan también para el refinado de cobre, después del tratamiento hidrometalúrgico que produce una solución concentrada de sulfato de cobre.

La electrólisis se realiza con cátodos de hierro sobre los que se deposita el cobre:



El cobre así obtenido tiene una pureza superior al 99%.

Las etapas de la minería del cobre se resumen en la Figura 46.



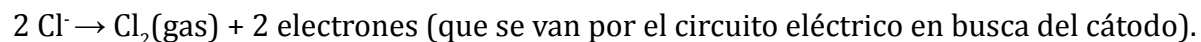
*Figura 46: Etapas de la minería de cobre: arriba a la izquierda, valle de lixiviación; debajo del mineral hay una capa impermeabilizante; arriba a la derecha, agregado de ácido sulfúrico al mineral; abajo a la izquierda recolección de la solución resultante de sulfato de cobre para su procesamiento por extracción de solventes y posterior electrodeposición; abajo a la derecha: cátodos de hierro con el cobre, una vez extraídos.*

El refinado electrolítico de cobre se usa para purificar cobre impuro. Para ello se arma una celda electrolítica en la que el ánodo es una barra de cobre impuro y el cátodo es de cobre puro. El cobre impuro del ánodo se disuelve y se deposita en el cátodo con alta pureza. En el ánodo quedan residuos que pueden ser ricos en plata.

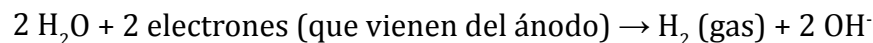
### ***El proceso cloro álcali***

Es de mucha importancia el proceso cloro álcali que produce cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno. Si bien no hay producción de metales implicada, lo describimos aquí por ser una tecnología electroquímica muy vinculada con las ya descritas para obtener metales.

El Capítulo 4 describió el desarrollo del proceso de obtención de un álcali, el carbonato de sodio. Como ya se mencionó, con él se fabricaba un álcali más fuerte, el hidróxido de sodio NaOH, insumo esencial para fabricar habón. A mediados del siglo XIX comenzó a vislumbrarse la posibilidad de producir hidróxido de sodio mediante la electrólisis de soluciones concentradas de cloruro de sodio (salmuera). Al hacer circular una corriente eléctrica entre dos electrodos insertos en la solución, los iones cloruro se oxidan en el ánodo:



En un cátodo inerte, como ya se dijo, no se deposita sodio metálico por reducción de los iones  $\text{Na}^+$ . El sodio metálico es incompatible con el agua ya que reacciona violentamente con ella, liberando hidrógeno gaseoso. Eso significa que la afinidad de los iones  $\text{Na}^+$  por los electrones es más baja que la del agua. La reacción en el cátodo es entonces:

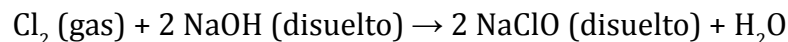


Si sumamos las dos reacciones parciales (anódica y catódica), nos queda:



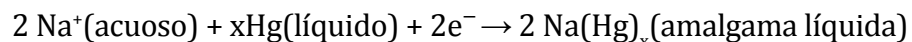
Esto indica la posibilidad de obtener dos gases, el cloro y el hidrógeno, ambos de valor comercial, y en la solución que contenía NaCl los iones cloruro han sido reemplazados por iones hidróxido, y queda entonces NaOH disuelto en agua.

Este proceso fue explorado por Charles Watt en Inglaterra alrededor de 1850. Los resultados fueron malos, porque el cloro gaseoso reacciona con el hidróxido de sodio disuelto, generando hipoclorito de sodio NaClO (es la forma de obtener lavandina):

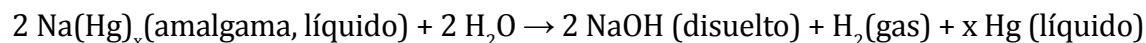


¿Cómo evitar esta reacción? Hamilton Castner en EE.UU. y Carl Kellner en Austria encontraron independientemente y casi simultáneamente una solución a fines del siglo XIX. El proceso aprovecha la

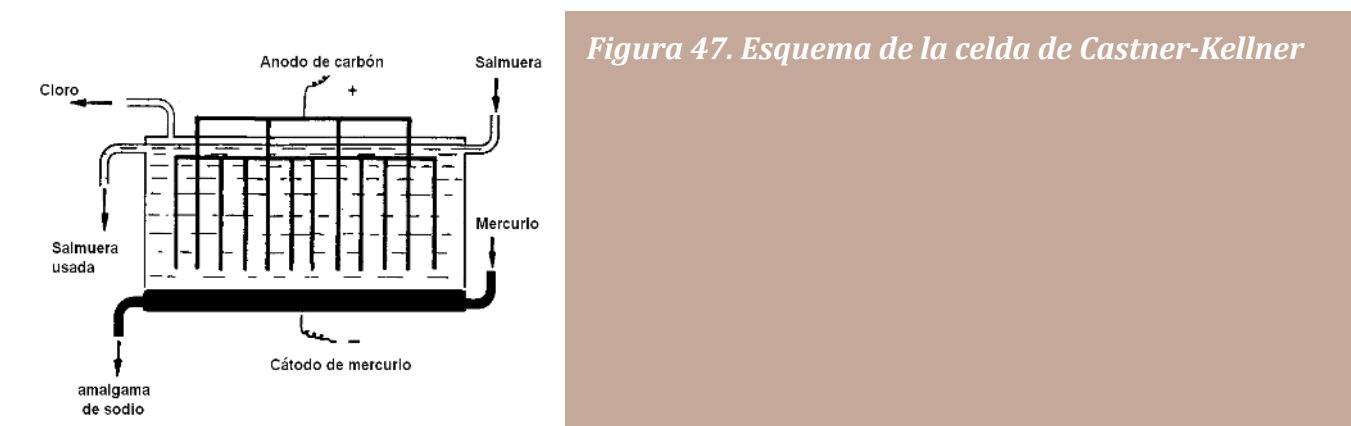
capacidad del mercurio de amalgamar al sodio, con lo cual su reactividad frente al agua se ve reprimida. En el cátodo lo que ocurre ahora es:



El proceso se completa transfiriendo la amalgama a otro recipiente. Allí se pone la amalgama en contacto con agua en presencia una barra de hierro que permite la liberación de hidrógeno en su superficie:



De esta forma el proceso produce hidróxido de sodio, cloro e hidrógeno. La Figura 47 muestra un esquema de la celda



Castner y Kellner se asociaron y explotaron la tecnología en forma conjunta. Las primeras plantas se pusieron en marcha alrededor de 1890. Esta tecnología predominó durante buena parte del siglo XX. Sin embargo, esta tecnología genera problemas de contaminación ambiental. Son inevitables los escapes de mercurio al ambiente (al aire, al agua, acompañando a los residuos), y en los propios productos. Es así que existen informes sobre alimentos en cuya preparación se usa hidróxido de sodio que contenían niveles detectables de mercurio.

En nuestro país un informe de 2011 (Centro Regional Basilea para América del Sur (CRBAS) e Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) Ambiente, 2011) identificaba siete establecimientos que producían o habían producido cloro álcali utilizando celdas con cátodo de mercurio: dos funcionando en la provincia de Buenos Aires; uno en la provincia de Córdoba, que se encontraba en reserva de producción, y había operado hasta junio de 2010; uno en la provincia de Mendoza, clausurado desde 2010; y tres que habían discontinuado su producción (uno, desmantelado, en la provincia de Río Negro; uno en Córdoba, desmantelado en 1995, y uno en Jujuy, que reemplazó en 2006 la tecnología de celdas de mercurio por celdas de membrana de última generación, con retiro del mercurio). Para los cuatro primeros, el informe estimaba una liberación al ambiente de entre 850 y 3000 kg de mercurio por año. Para evaluar la performance ambiental, el valor que más interesa es la cantidad de mercurio emitida por tonelada de cloro producido. Este valor es de entre 17 y 58 g Hg/ ton Cl<sub>2</sub> en las plantas en operación continua, pero llegaba a 500 g/ton en la planta que fuera clausurada. Los valores informados de la industria europea en 2005 se ubicaban en 1 g Hg/ ton Cl<sub>2</sub>.

El proceso moderno usa una membrana para evitar la mezcla del cloro con el hidróxido de sodio, tal como se muestra en la Figura 48.

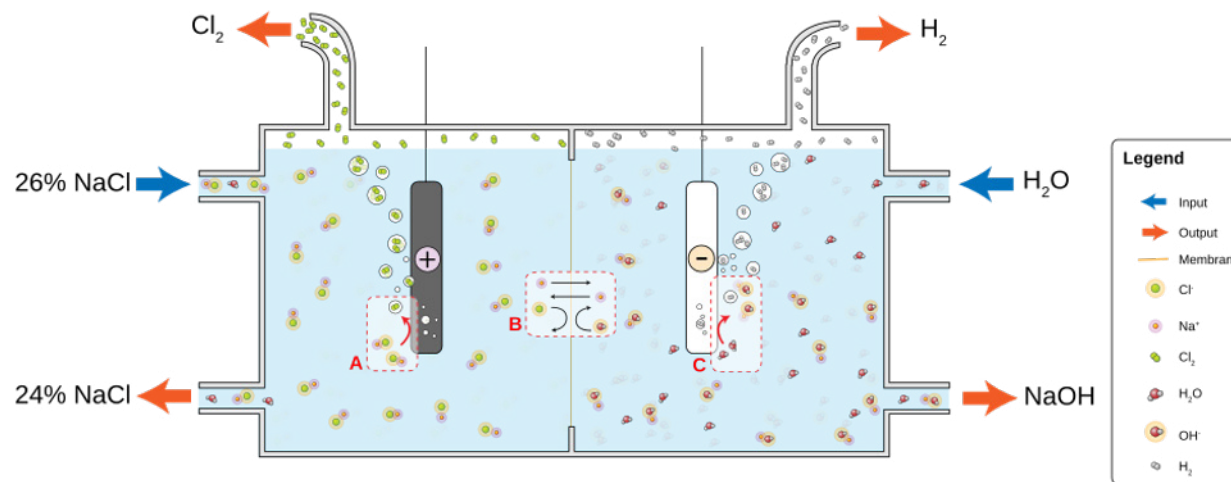


Figura 48. Celda de membrana para el proceso cloro-álcali. Fuente: Wikipedia, [https://es.wikipedia.org/wiki/Proceso\\_cloroalcalino](https://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_cloroalcalino).

Mientras que el cloro se libera en el ánodo, el sodio se forma en el cátodo, y la membrana evita que los iones hidróxido difundan hacia el ánodo y que los iones cloruro difundan hacia el cátodo. En cambio, permite el libre pasaje de los iones sodio, necesario para mantener el balance eléctrico.

Un funcionamiento análogo tienen las celdas de diafragma, en las cuales un diafragma inorgánico reemplaza a la membrana semipermeable.

### **Bibliografía**

Aceñoñaza, Florencio Gilberto (2013) *Farallón Negro: epopeya de un sueño minero*. Minscelánea 20, INSUGEO (UNT\_CONICET). ISSN 1514 - 4836 ISSN 1668 - 3242 en línea. Ver: [https://www.eltucumano.com/adjunto/2024/05/30/acenolaza\\_farallon\\_negro.pdf](https://www.eltucumano.com/adjunto/2024/05/30/acenolaza_farallon_negro.pdf).

Iurman, Lucio (2022). Breve historia de la metalurgia en la Argentina. *Coencoa e Investigación Reseñas* **72(4)**, 72-92.

Baggio S., Blesa M.A., Fernández H. (2012). *Química Inorgánica. Un Curso teórico-práctico*. Capítulo 7. Tercera Edición, UNSAM Edita.

Blesa M.A. (2010). *La contaminación del agua por metales*. Ciencia e Investigación **60(4)**, 30-48.

Blesa M.A. y Castro, G.D. (2015). *Historia Natural y Cultural del Mercurio*. Editorial AAPC. 130 páginas. Ver: <https://aargentinapciencias.org/publicaciones/libros-2/>

Boischio A. (2013). *Health aspects of the Minamata Convention – Mercury Agreement - what are the roles of PAHO?* SDE Meeting February 12<sup>th</sup> 2013. Pan American Health Organization. Ver: [http://www.paho.org/hq/index.php?option=com\\_content&view=article&id=8162&Itemid=39771&lang=es](http://www.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=8162&Itemid=39771&lang=es)

Castillo Martos M. (2001). *La amalgamación y Bartolomé de Medina*. Anales de la Real Sociedad Española de Química, Segunda Época, págs. 43-49.

Clarkson T.W., Magos L. (2006). *The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds*. Critical Reviews in Toxicology **36**, 609–662.

Devia, L (2018) (Directora). *Desarrollo de planes de gestión de riesgos del mercurio en los países de América Latina y el Caribe*. [https://bcrc-argentina.net.ar/wp-content/uploads/2019/09/3-Original\\_DIGITAL\\_Libro\\_Riesgos\\_Mercurio.pdf](https://bcrc-argentina.net.ar/wp-content/uploads/2019/09/3-Original_DIGITAL_Libro_Riesgos_Mercurio.pdf).

Global Mercury Project. (2008). *Results of the Awareness Campaign and Technology Demonstration for Artisanal Gold Miners: Summary Report*. [http://www.globalmercuryproject.org/documents/non\\_country%20specific/UN\\_Final\\_GMP%20Synopsis%20Report.pdf](http://www.globalmercuryproject.org/documents/non_country%20specific/UN_Final_GMP%20Synopsis%20Report.pdf)

Ministry of Environment of Japan. (2002). *Minamata Disease. History and Measures*. <http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/index.html>

Rečnik, Aleksander (2007) *Idrija* ([http://www.mindat.org/user-7395.html#2\\_746\\_0\\_0\\_0\\_0](http://www.mindat.org/user-7395.html#2_746_0_0_0_0) )

Statista (2025). [https://www.statista.com/statistics/1005602/global-mercury-production-by-country/?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.statista.com/statistics/1005602/global-mercury-production-by-country/?utm_source=chatgpt.com)).

UNEP. (2006). *Summary of supply, trade and demand information on mercury*

UNEP. (2010). *Study on mercury sources and emissions, and analysis of cost and effectiveness of control measures. "UNEP Paragraph 29 study"*. Ver: [http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/Paragraph29Study/Final%20Report%20Para29\\_5%20Nov%202010.pdf](http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/Paragraph29Study/Final%20Report%20Para29_5%20Nov%202010.pdf)

## Capítulo 6

### LAS INDUSTRIAS PETROQUÍMICAS

En la antigüedad, si bien se usaban materias primas minerales, como la piedra, la arena y los metales, los productos químicos más sofisticados eran todos de origen biológico –animal o vegetal: aceite de ballena para iluminación y calefacción, ceniza de barrilla para fabricar vidrio y jabón, extractos vegetales como medicamentos, fibras de algodón, lana de oveja o seda del gusano para la ropa, etc., etc.

En la primera revolución industrial comenzó a explorarse la posibilidad de que sustancias extraídas de los minerales reemplazaran a otras extraídas de vegetales o animales. El paso siguiente fue motorizado por la disponibilidad de alquitrán de hulla, que si bien tiene origen biológico (ver Capítulo 3) puede catalogarse como recurso no renovable. Este material quedaba como residuo cuando se trata el carbón bituminoso para obtener coque. El coque era el combustible ideal para los altos hornos que producían hierro, y se usó también en las máquinas a vapor, para disminuir la pluma negra que emitían las locomotoras. Este uso fugaz del coque, más caro que otros carbones, fue impulsado por una reglamentación ambiental que pretendía limitar las plumas de emisión de humo negro (la *Railways Clauses Consolidation Act* de 1845).

El alquitrán de hulla es una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos, como benceno, xileno, tolueno y naftaleno, junto con otros compuestos orgánicos cíclicos, como fenol y bases nitrogenadas. Hoy ha sido reemplazado por el petróleo y el gas como fuente de compuestos orgánicos, y su principal uso actual está en la construcción de caminos y como aislante.

Durante la primera revolución industrial ya se habían obtenido una serie de compuestos químicos a partir del alquitrán de huella. La naftalina (naftaleno) fue obtenido en 1820, el fenol en 1834 y más adelante benceno, tolueno y anilina.

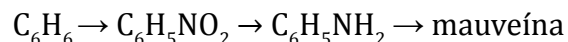
## Antes del petróleo. Los colorantes: púrpura, malva e índigo

Para teñir las vestimentas de seda, lana y fibras naturales en general, desde la antigüedad se usaron una serie de colorantes de origen vegetal o animal. Ya en la época de los fenicios, y después en las de los griegos antiguos y los romanos se usaba la púrpura extraída de caracoles, que se cultivaron a lo largo de las costas del mar Mediterráneo. De cada caracol se obtenía una gota de púrpura; de allí los precios exorbitantes de esta púrpura. En la antigua Roma, su uso estaba prohibido excepto para personajes de alto rango; en algún momento solo el emperador podía usarla.

Con la caída de Constantinopla (actual Estambul), capital del Imperio Bizantino, se perdió el conocimiento de la obtención de púrpura a partir de caracoles y comenzaron a usarse otras fuentes naturales, todas de difícil extracción.

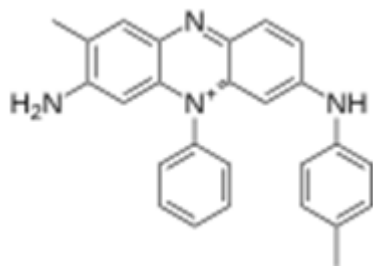
William Perkin era un joven inglés aprendiz de químico bajo la tutela del renombrado químico alemán August von Hoffmann en el *Imperial College* de Londres cuando a los 18 años, en 1856, llevó a cabo un experimento que le salió “mal”. Intentó obtener quinina, sustancia de origen natural que se usaba para tratar la malaria. Para ello oxidó anilina, y después de purificar el producto obtenido, se encontró con una sustancia de intenso color púrpura, que además era capaz de teñir la seda.

La materia prima original había sido alquitrán de hulla. Químicamente, el camino seguido por Perkin fue separar el benceno contenido en el alquitrán de hulla, tratarlo con ácido nítrico para obtener nitrobenceno, reducir este para obtener anilina, y oxidar de nuevo la anilina, con lo que se generaba el colorante mauveína:



Recién en 1994 se pudo dilucidar la estructura de la mauveína, que es en realidad un grupo de sustancias relacionadas. La Figura 49 muestra la estructura de la mauveína A.

El desconocimiento de su estructura no impidió a Perkin montar una fábrica y producir a escala industrial el primer colorante sintético.



**Figura 49.** Mauveína A. Fuente: Wikipedia, [https://es.wikipedia.org/wiki/Mauve%C3%ADna#/media/Archivo:Mauveine\\_a\\_skeletal\\_org.svg](https://es.wikipedia.org/wiki/Mauve%C3%ADna#/media/Archivo:Mauveine_a_skeletal_org.svg)

La sustitución de colorantes de origen natural por colorantes sintéticos continuó aceleradamente. El mismo Perkin sintetizó alizarina, un colorante rojo que simultáneamente sintetizaron también Heinrich Caro, Carl Graebe y Carl Liebermann en Alemania. Este país comenzaba a competir ferozmente con Inglaterra por el mercado de los colorantes y fue así que los alemanes patentaron el proceso en Inglaterra un día antes de que Perkin presentara su propio pedido.

Como en el caso de la malva, la alizarina sintética desplazó a un producto natural, en este caso obtenido a partir de la rubia roja o granza (*Rubia tinctorum*), que se cultivaba extensamente en Provenza, Francia. Esta región sufrió un grave deterioro económico por la irrupción de la alizarina sintética.

La alizarina se fabrica a partir del antraceno, también extraído del alquitrán de hulla. La síntesis es más laboriosa que la de la malva a partir de la anilina.

antraceno → antraquinona → sulfonato de antraquinona → alizarina.

La Figura 50 muestra las etapas del proceso más actual, en el cual la sulfonación de la antraquinona es reemplazada por la bromación.

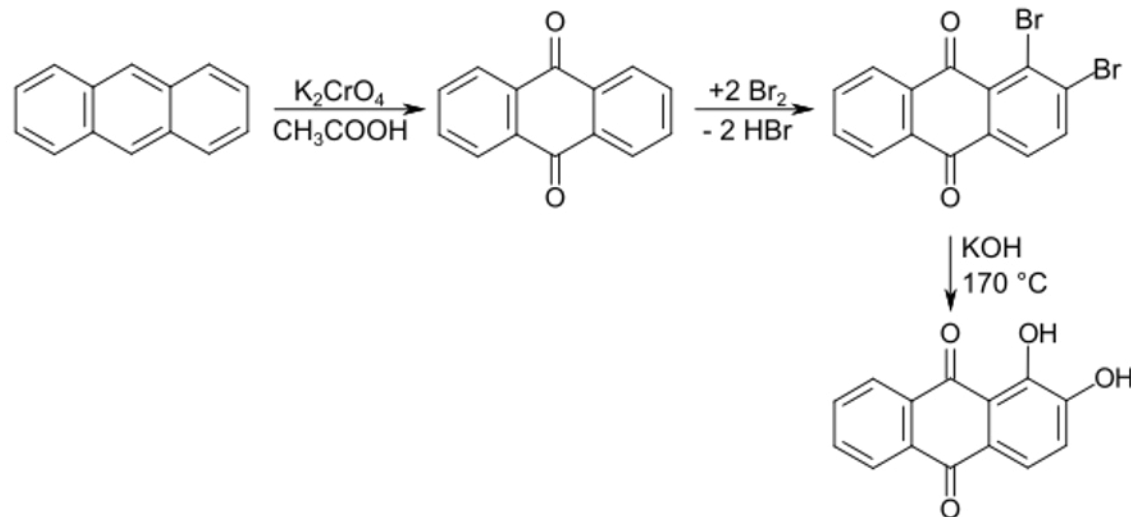
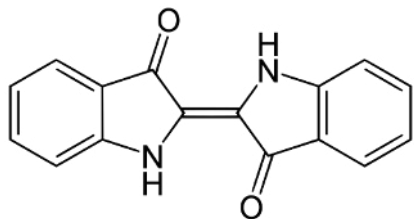


Figura 50. Síntesis de la alizarina.  
Fuente: Wikipedia, <https://es.wikipedia.org/wiki/Alizarina>

Otro colorante culturalmente importante fue el índigo, que se extraía de una planta de la familia *Indigofera* y era traído a Europa desde Asia, primero a través de rutas terrestres y luego por mar por los portugueses. Posteriormente se extendieron los cultivos de esa planta a lo largo y ancho de las colonias europeas del siglo XVIII y XIX. Fue una de las plantaciones importantes en el sur esclavista de las colonias británicas que luego se independizarían como EE.UU.

En sus comienzos el índigo era un pigmento tan caro que se lo llamó “oro azul”. En la actualidad, da color a los vaqueros (*blue jeans*). Eso fue gracias al desarrollo de métodos de síntesis a fines del siglo XIX.

La fórmula de la molécula de índigo se muestra en la Figura 51



*Figura 51. Molécula de índigo. Fuente: Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Indigo\\_dye#/media/File:Indigo\\_skeletal.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Indigo_dye#/media/File:Indigo_skeletal.svg)*

La transición de colorantes de origen biológico a colorantes de origen mineral (alquitrán de hulla) tuvo pues lugar desde la finalización de la primera revolución industrial hasta ya entrada la segunda. Para ello fue crucial el fuerte desarrollo de la Química Orgánica durante el siglo XIX. En el Capítulo 4 dijimos que el proceso de síntesis de carbonato de sodio desarrollado por Leblanc precedió a la teoría, al conocimiento de lo que estaba pasando a nivel molecular. El desarrollo de la Química Orgánica en cambio se basó fuertemente en los avances del conocimiento básico. Este desarrollo permitió diseñar caminos de síntesis de moléculas predefinidas. La búsqueda del índigo es un excelente ejemplo de esta sinergia entre el laboratorio químico y la industria. Adolf von Baeyer comenzó a buscar la síntesis del índigo en 1865, guiado por la dilucidación de la estructura del benceno, que lograra Kekulé ese mismo año. Pero eso fue solo el comienzo. Pronto quedó claro que para sintetizar el índigo era necesario encarar una serie compleja de reacciones químicas, y que no era fácil encontrar un proceso que partiera de productos disponibles en cantidades adecuadas y con precios razonables. Eso marca tal vez lo que es el comienzo de la investigación industrial química. Grandes laboratorios, como Hoechst y BASF de Alemania financiaron las investigaciones en busca del índigo. Recién a fines del siglo XIX, en 1890 Karl Heumann descubrió en Zúrich un método para producir índigo a partir de anilina. BASF patentó el proceso, que involucraba el uso de mercurio como catalizador. Pero Hoechst no se quedó atrás y patentó otro proceso desarrollado por Johannes Pfleger en 1897. El proceso de Pfleger consistía en la condensación de ácido fenilglicínico (derivado de la anilina) con formaldehído, seguido de una ciclación y oxidación que finalmente llevaba a la formación del índigo sintético. Estamos ya lejos de la sencillez de la obtención de púrpura por Perkin. El listado de insumos lo dice todo: partía de anilina obtenida del alquitrán de hulla, y usaba ácido cloroacético, hidróxido de sodio

y carbonato de sodio. Por su parte el proceso clásico de Heumann usaba los mismos ingredientes y además glicina; la anilina puede ser reemplazada por ácido antranílico, obtenido de ella por tratamiento con ácido nitroso.

Actualmente, el índigo sintético se fabrica a gran escala mediante un proceso industrial optimizado derivado del proceso de Heumann, pero usando materias primas más económicas y eficientes; el petróleo ha reemplazado al alquitrán de hulla como fuente de los compuestos químicos empleados en la síntesis. Las versiones modernas del proceso se basan en la síntesis a partir de anilina o naftaleno obtenidos del petróleo. La producción mundial de índigo es del orden de 50.000 toneladas anuales.

Aunque más ecológico, el índigo extraído de plantas representa menos del 1% del mercado global. El cultivo de las especies usadas es lento, y los procesos de extracción son menos eficientes y más costosos. Sin embargo, hay interés por volver a esta vía, que se supone es más sostenible.

Un aspecto interesante de la historia del índigo es la necesidad de transformarlo químicamente (por reducción) para aplicarlo a las telas, ya que el índigo es muy insoluble. El producto obtenido por reducción se conoce como leuco-índigo y es incoloro, pero soluble. Aplicado a la tela, al exponer ésta al aire se oxida rápidamente a índigo.

En el siglo XIX los procedimientos químicos para la reducción del índigo exponían a los trabajadores a sustancias tóxicas, lo cual resultó en serias intoxicaciones; sus pésimas condiciones de trabajo y sus consecuencias eran bien conocidas.

Y en la actualidad, como ocurre con muchas síntesis químicas, se está volviendo a las fuentes biológicas como materia prima para fabricar colorantes más amigables con el ambiente. Así por ejemplo, en Argentina se creó la empresa *start up* Tintté, que busca fabricar colorantes por técnicas microbiológicas. Dice Lucas Saavedra (<https://startupslatam.com/tintte-la-startup-argentina-que-revoluciona-la-moda-con-pigmentos-sostenibles-y-biotecnologia/>):

*La innovación de Tintte radica en el uso de microorganismos para producir pigmentos no tóxicos, biodegradables y no derivados del petróleo. Estos microorganismos, sometidos a*

*condiciones específicas como temperatura y presión para generar una amplia gama de colores como el rojo, azul, gamas de pasteles y negro. Desde la startup indican que este último se encuentra en sus fases finales de desarrollo.*

## **El petróleo y el gas natural**

En la actualidad las fuentes fundamentales para la fabricación de sustancias orgánicas de todo tipo son el gas natural y el petróleo, que han desplazado totalmente al alquitrán de hulla.

El petróleo se originó a partir de organismos vivos enterrados en los sedimentos que después se transformaron en rocas sedimentarias. La acción de bacterias anaeróbicas transformó proteínas y azúcares en sustancias más sencillas, hasta que las bacterias murieron. A continuación, los procesos abióticos de diagénesis generaron en primer lugar querógeno, una compleja mezcla de sustancias orgánicas, de composición muy variable, que van desde hidrocarburos predominantemente alifáticos hasta aromáticos, con contenidos variables de azufre y otros elementos. El querógeno está alojado en los poros de la roca madre. Cuando esta se calienta hasta alrededor de 90°C, el querógeno comienza a generar petróleo (hidrocarburo líquido). Eventualmente, el petróleo acumulado es expulsado de los poros; el petróleo convencional queda alojado en trampas presentes en rocas reservorios, usualmente con una cubierta de gas natural, y con aguas salinas, de mayor densidad, en la parte inferior. Cuando la roca madre se calienta hasta alrededor de 130°C el querógeno produce hidrocarburo gaseoso, que al ser expulsado genera la cubierta de gas del petróleo convencional.

Las reservas mundiales comprobadas de petróleo convencional en 2023 eran de 240.000 millones de toneladas. En la Argentina se informaron 306 millones de toneladas (0,13% de total mundial). Las reservas comprobadas de gas natural son de alrededor de 6.600 billones de pies cúbicos o 6.600 TCF (*tera cubic feet*) que equivalen a unos 185 billones de metros cúbicos.

El petróleo llamado no convencional no está alojado en bolsones como líquido libre. Hay una gran variedad de otras formas de presentación del petróleo, que dan cuenta del grueso del petróleo acumulado a lo largo de las eras geológicas. Dentro de la categoría de yacimientos no convencionales son particu-

laramente importante los de *shale oil/shale gas*, en español petróleo o gas de lutitas. Las lutitas son rocas de grano fino que contienen a los hidrocarburos en los poros. El proceso de *fracking* (estimulación hidráulica) fractura la roca inyectando mezclas presurizadas de agua, arena y aditivos, y de esa forma el hidrocarburo ocluido (gas o líquido) puede ser liberado y finalmente recogido en superficie.

Los recursos técnicamente recuperables de *shale gas* en Argentina se estiman en 802 billones de pies cúbicos (802 TCF) lo que equivale a 22,7 billones de metros cúbicos, en su mayoría en la formación Vaca Muerta (Neuquén). Esto representa un 11% de los recursos mundiales, estimados en 7.575 TCF (215 billones de metros cúbicos). Estos recursos técnicamente recuperables no constituyen reservas comprobadas. Sólo unos pocos países han podido demostrar reservas comprobadas de *shale gas* (entre ellos Argentina), por un total que ronda en los 300 TCF, alrededor del 15% de las reservas totales de gas. Todas las cifras mencionadas en este párrafo y en el siguiente corresponden al año 2013, mientras que las reservas mencionadas en párrafos anteriores son de 2023.

Por su parte, los recursos técnicamente recuperables de *shale oil* en Argentina se estiman en 4.300 millones de toneladas, también en la cuenca neuquina, en la formación Vaca Muerta. Esto representa un 8% de los recursos mundiales.

El petróleo era conocido desde la antigüedad dado que en algunos lugares brotaba a la superficie de la tierra e incluso en ciertos lugares se formaban charcos y hasta pequeñas lagunas de alquitrán y petróleo.



**Figura 52. Lago de asfalto La Brea, en Trinidad y Tobago. Foto por Grueslayer - Trabajo propio, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=57508441>**

Su uso en muy diversas civilizaciones antiguas es un fenómeno muy general. Se lo usaba para iluminación, para impermeabilización (por ejemplo para calafatear embarcaciones) y también con fines medicinales.

La perforación de pozos para extraer petróleo es también un procedimiento de larga data. En el siglo IV antes de la era común (AEC) en China se perforaron pozos hasta profundidades superiores a los 200 metros para extraerlo y usarlo como combustible para la producción de sal por evaporación de salmueras.

El petróleo se usó y se usa con dos finalidades bien distintas: para obtener energía y/o iluminación (combustibles), y como fuente de materias primas para la industria química (petroquímica). En la actualidad aproximadamente el 85% se destina a combustibles y el 15% es usado como materia prima de la industria petroquímica, tanto a nivel mundial como en Argentina. En Argentina, 46% se usa para producir combustibles para el transporte (nafta, diésel, fuel oil, combustible para aviones, y algo de gas natural), y otro 40% se usa como combustible industrial (incluyendo la generación de electricidad) y para calefacción.

El petróleo desplazó al carbón como recurso para muchos fines; el cambio tuvo principalmente lugar a mediados del siglo XIX, y el primer uso industrial que se dio a los derivados del petróleo fue la iluminación.

En la antigüedad más remota la fuente de iluminación nocturna era las llamas de la combustión de madera. Pero hay registros que 17.500 años AEC ya se usaban lámparas que quemaban grasa animal; posteriormente se usaron aceites vegetales, y el insumo más refinado, en auge en la primera mitad del siglo XVIII era el aceite de ballena. Como se ve, todos los insumos eran de origen vegetal o animal. El carbón fue poco eficaz para desplazar a los aceites en la iluminación pues sus productos eran malolientes y ensuciaban mucho.

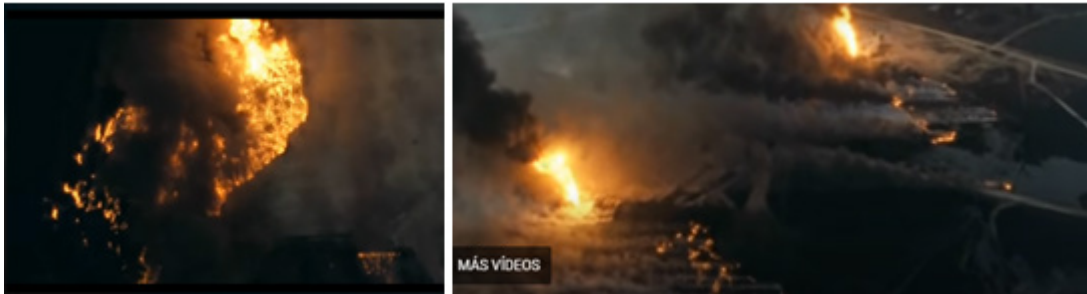
Aunque en 1853 ya se conocía la iluminación a gas, y también la iluminación por arcos eléctricos, la gran transformación fue la invención de Ignacy Lukasiewicz en Polonia: la lámpara a querosén que

con modificaciones de diseño se sigue usando en la actualidad. El querosén había sido producido pocos años antes por Abraham Gesner en Canadá. Originalmente se lo obtenía destilando carbón, pero pronto se lo obtuvo del petróleo crudo.

El requerimiento de querosén (originalmente el término querosén era marca registrada de Gesner) dio lugar a la construcción de refinerías ya de tamaño considerable; En 1857 se inauguró la Refinería Rajov en Rumania que llegó a procesar 257 toneladas de petróleo crudo y proveyó a Bucarest del combustible para iluminar la ciudad.

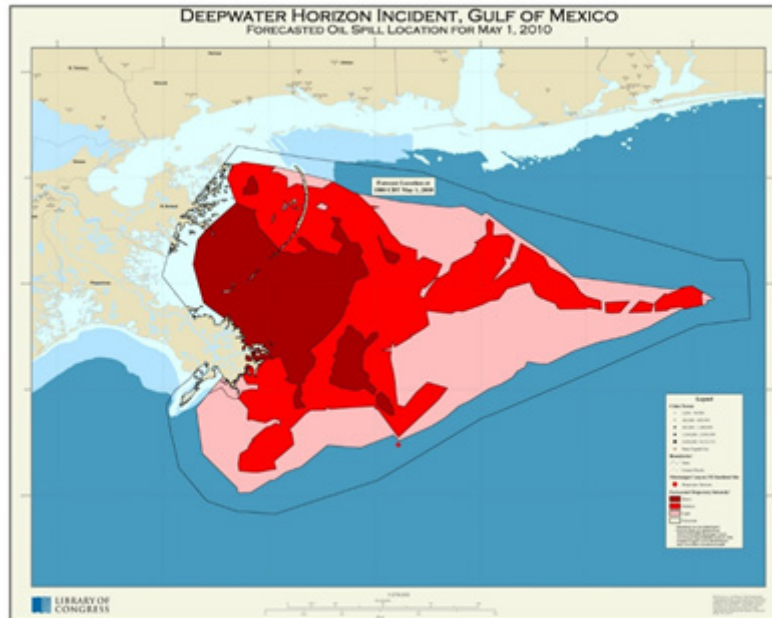
### ***Impacto ambiental de la extracción y distribución del petróleo***

La extracción y el transporte de petróleo han generado accidentes ambientales de envergadura. Los mismos están en general asociados con derrames de petróleo, algunos de magnitud dantesca. El ejemplo máximo ocurrió durante la Guerra del Golfo (1990-1991) en suelo de Kuwait e Irak; no hay estimaciones aceptadas concretas de la magnitud de los derrames, pero se han dado cifras que van de menos de 200.000 toneladas a valores superiores al millón y medio de toneladas en Kuwait, Irak y Arabia Saudita. Werner Herzog captó imágenes de los pozos incendiados en su documental *Lessons in Darkness* de 1992.



***Figura 53. Imágenes de Lessons in Darkness sobre la guerra del golfo. Tomadas del tariler;*** <https://ar.video.search.yahoo.com/search/video?fr=mcafee&p=Lessons+in+darkness&type=E210AR1494G0#id=3&vid=71a7dd00a-6186f7ad010e9be351269c9&action=click>

Lo usual son derrames sin incendios, u originados en incendios, pero con el fuego sofocado en el corto plazo. Tal es el caso de lo ocurrido en el Golfo de México en 2010 cuando la plataforma petrolera de *Deepwater Horizon* se incendió y colapsó. Se registró un derrame en las aguas del golfo que rondó en las 700 mil de toneladas. El derrame se prolongó por casi tres meses ya que fue extremadamente difícil tajar la boca del derrame, y cubrió un área difícil de determinar, con estimaciones que van desde 6.500 hasta 175.000 km<sup>2</sup>.



*Figura 54. Mapa de pronóstico de la localización del derrame para el 1° de mayo de 2010. Fuente: Library of Congress, EE.UU.*

Otro caso emblemático fue el desastre del petrolero Exxon Valdez al encallar en las costas de Alaska el 24 de marzo de 1989; se vertieron unas 37.000 toneladas. A raíz de este desastre se aprobó en EE.UU. la *Oil Pollution Act 1990* que requiere planes de contingencia tanto para depósitos en tierra como para buques petroleros. Además, crea un fondo basado en un impuesto al petróleo para enfrentar situaciones que los causantes no pueden o se niegan a resolver (<https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-oil-pollution-act>).

En la Argentina, el accidente más severo ocurrió frente a las costas de Magdalena en la provincia de Buenos Aires, en aguas del río de la Plata el 15 de enero de 1999. El petrolero Estrella Pampeana de la empresa Shell fue impactado por otra embarcación y se produjo el derrame de más de 4.000 toneladas de petróleo. No había planes de contingencia, y todo desembocó en un arreglo muy cuestionado entre la empresa Shell y la Municipalidad de Magdalena.

Los casos mencionados son solo unos pocos, los más resonantes de los muchos registrados. Las consecuencias son en todos los casos una afectación severa del ambiente (marino, fluvial o terrestre). Los accidentes más usuales en el mar ocurren en proximidades de la costa. El derrame altera profundamente el ecosistema marino. Se forma una capa delgada de aceite que impide el paso de la luz y el intercambio gaseoso. El petróleo se incorpora a la cadena trófica de los peces, y las aves sufren las consecuencias al cubrirse sus plumas con aceite, lo que le impide cumplir sus funciones. Las imágenes de pingüinos empetrolados son elocuentes (ver Figura 55); los pingüinos pueden sufrir ese daño por pequeños derrames causados por ejemplo por la limpieza de los tanques de los barcos.



*Figura 55. Pingüinos empetrolados rescatados en las costas uruguayas en 2010. Fuente: <https://www.informador.mx/Tecnologia/Un-centenar-de-pinguinos-empetrolados-son-rescatados-en-costas-uruguayas-20100723-0127.html>.*

El petróleo en superficies terrestres también altera drásticamente el funcionamiento del suelo.

La remediación es difícil, cara y en general poco eficiente. En el mar se busca recoger el petróleo superficial por distintos procedimientos, o también se busca degradarlo o quemarlo. En tierra, la remoción de la capa de petróleo es también un arduo proceso.

### Historia ambiental de los combustibles para automotores

Los más tempranos modelos de automóviles todavía se basaban en el uso del carbón para alimentar una máquina de vapor. Hacia fines del siglo XIX aparecieron los motores de combustión interna; Karl Benz presentó su prototipo en 1885. Para estos vehículos el combustible elegido ya era la gasolina.<sup>41</sup>



*Figura 56. El Benz Patent Motorwagen fabricado por Karl Benz entre 1886 y 1893, primer auto con motor de combustión interna. Fuente: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:-1885Benz.jpg>*

<sup>41</sup> En Argentina es común llamar nafta a la gasolina. En esta sección preferimos usar el término gasolina, ya que hay algunas diferencias técnicas entre nafta (naphta en inglés) y gasolina.

La gasolina se obtenía –y se obtiene- por destilación fraccionada de petróleo. Es la fracción líquida más liviana, que es una mezcla de hidrocarburos que contienen entre cuatro y once átomos de carbono.

En los motores de combustión interna de los automotores la combustión de la gasolina se produce dentro de los cilindros, en la mezcla comprimida de gasolina y aire. La mezcla entra en combustión por acción de una chispa que se dispara para mover los pistones sincrónicamente. En la historia de la gasolina hay un constante esfuerzo por mejorar las condiciones de esa combustión, evitando en especial que se produzcan detonaciones independientes de la chispa de encendido. Los hidrocarburos que componen la gasolina tienen propiedades muy variadas en ese respecto. El iso-octano,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , es bastante bueno y el n-heptano,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  en cambio es muy propenso a las detonaciones. De allí que se haya creado una escala para medir la calidad de un combustible, comparándolo con mezclas de isooctano y n-heptano. Al *octanaje* del isooctano puro se le da el valor 100 y 0 al del n-heptano puro.

La fracción liviana obtenida por destilación del petróleo es poco adecuada para el funcionamiento de los motores de combustión interna por la tendencia a las explosiones asincrónicas. De allí que se hacía necesario resolver este problema. En la actualidad el combustible distribuido por las refinerías resulta de modificar mediante diversos procesos la estructura de los compuestos químicos presentes en la fracción ligera. Se recurre por ejemplo a la isomerización de hidrocarburos lineales de cadena corta, transformándolos en hidrocarburos ramificados, o se transforma el *isobutano* en *isooctano* haciéndolo reaccionar con buteno.

Antes de que se desarrollaran estos procesos modernos de modificación de la gasolina, el problema fue enfrentado, y “resuelto” en EE.UU. en 1920.

### ***La pesada historia del plomo***

El plomo es un elemento químico que pertenece a la categoría de “metal pesado”. Se conoce y se usa desde la antigüedad, pero su toxicidad es elevada. La exposición al plomo puede afectar a diversos sistemas del organismo; los niños pequeños y las mujeres en edad fértil son especialmente sensibles a los efectos del envenenamiento por plomo. Los órganos afectados son el cerebro, el hígado, los riñones y los huesos. Por exposición prolongada puede acumularse en dientes y huesos.

Los estragos debidos a toxicidad del plomo no son cosa del pasado: en 2021, la exposición al plomo causó más de 1,5 millones de muertes en todo el mundo, principalmente causadas por sus efectos cardiovasculares. La minería, la metalurgia y la fabricación de diversos objetos con plomo son las fuentes más usuales del plomo al que están expuestas las personas. A pesar de su toxicidad, el plomo fue usado extensamente (por ejemplo, las cañerías de conducción y desagote de agua corriente solían ser de plomo). En la actualidad su uso más importante es en la fabricación de las baterías de plomo para automóviles.

Hay ejemplos resonantes de los efectos sobre la salud pública de las fundiciones que emitían plomo al ambiente. Mencionaré solo una. En la década de 1970 la médica pediatra polaca Jolanta Wadowska-Kró detecto un patrón epidemiológico en niños en la región industrial de Alta Silesia (sur de Polonia), particularmente en el barrio obrero de Szopienice, cerca de grandes fundiciones y fábricas metalúrgicas. En esa zona, muchos niños comenzaron a presentar síntomas de saturnismo (envenenamiento por plomo): problemas neurológicos, retraso cognitivo, anemia y trastornos del desarrollo. La causa de esta epidemia era la contaminación ambiental crónica por emisiones industriales de plomo al aire, que también contaminaba el suelo, y era ingerido durante años por los niños. El papel de la Dra. Wadowska-Kró en la Polonia socialista ha sido equiparado al de Rachel Carson en el EE.UU. capitalista, seguramente con mucho más riesgo personal. El caso dio origen a una miniserie televisiva, *Niños de plomo*.

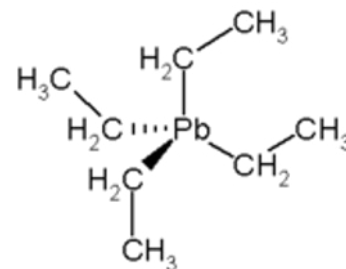
En la industria de los combustibles derivados del petróleo se usó como aditivo de la gasolina hasta hace poco. Allá por 1920, en los laboratorios de General Motors se probaron más de 30.000 sustancias como posibles aditivos para disminuir las detonaciones en la combustión de la gasolina. Este fenómeno de combustión con explosión involucra la formación inicial de radicales libres que rápidamente propagan la combustión en forma explosiva. El mejor inhibidor resultó ser el plomo, que es capaz de secuestrar los radicales libres, evitando la propagación de la explosión. El aditivo adecuado para la gasolina fue un compuesto conocido desde mucho antes, el tetraetilplomo,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , que es soluble en la gasolina. Thomas Midgley Jr., un ingeniero mecánico y químico demostró sus propiedades como antidetonante.



Figura 57. Thomas Midgley, J. Fuente: Wikipedia

En la explosión se descompone y genera el plomo capaz de secuestrar los radicales libres.

Figura 58. Tetraetilplomo. Fuente: Wikipedia, Dominio público, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1065208>



Poco tiempo pasó desde el hallazgo de Midgley hasta que el tetraetilplomo se fabricara a escala industrial para satisfacer las demandas del sector automotriz. En 1923 se patentó el proceso Kraus-Callis, en el que se hacen reaccionar plomo fundido con sodio fundido para formar una aleación de plomo y sodio. Esta aleación después reacciona con cloruro de etilo para dar el producto buscado:



Un año más tarde General Motors, Dupont y Standard Oil vendían gasolina con tetraetilplomo fabricado por su subsidiaria la *Ethyl Corporation*. Se popularizó en EE.UU. el nombre de *ethyl* para la gasolina con plomo. El nombre evitaba mencionar al verdadero agente que impedía las detonaciones, el plomo.

¿Qué pasa con el plomo después de la combustión? En buena medida se libera a la atmósfera a través del caño de escape. Uno de los problemas técnicos de este aditivo era que parte del plomo resultante se depositaba como óxido de plomo en diversas partes del motor, acortando su vida útil. Eso se corrigió con otro aditivo, el bromuro de etilo, que transformaba el plomo en bromuro de plomo. Este compuesto volátil se emitía a la atmósfera con los gases de escape.

La euforia en EE.UU. fue grande. Frank Howard de la *Ethyl Corporation* llegó a decir que el tetraetilplomo era *un regalo de Dios*. Sin embargo, esta opinión se contraponía con la de varios expertos médicos y, más importante aun con algunos hechos acaecidos en 1924. Dice William Kovarik (2005) (traducción propia):

*La controversia se desató en octubre de 1924, cuando trabajadores de una refinería de la Standard en Bayway, Nueva Jersey se volvieron dementes violentos después de fabricar gasolina con plomo. Murieron siete hombres y 33 fueron hospitalizados allí; mientras tanto diez más murieron en una facilidad de Dupont, y por lo menos dos murieron y 40 fueron hospitalizados en Dayton, Ohio.*

La mesa estaba servida para el debate sobre la salud de los trabajadores de la industria del tetraetilplomo y sobre la salud pública en general. El Dr. Yandell Henderson, fisiólogo de la Universidad de Yale decía:

*El envenenamiento con plomo es hoy comparable con la fiebre tifoidea. Es casi comparable con la tuberculosis en sus características como enfermedad. Es una forma de envenenamiento de carácter peculiar. Es acumulativo, ya es común. No sabemos qué porcentaje de la población, cuántas decenas de miles de personas en América están llevando hoy cantidades de*

*plomo mayores o menores en sus cuerpos. Tenemos todas las razones para creer que es un número muy considerable.*

El mismo año, el Director Médico del *Reconstruction Hospital in New York* decía (traducción propia):

*Un hombre puede tal vez estar envenenado por el tetraetilplomo sin mostrar evidencias clínicas y por lo tanto puede haber tal vez un número considerable de individuos igualmente envenenados que no han sido observados.*

La controversia tomó vuelo y el *Public Health Service* (PHS) de Washington D.C. llamó a una conferencia para debatir el tema el 20 de mayo de 1925. Como resultado de esta Conferencia, se ordenó detener la producción hasta que un panel de seis expertos médicos, provenientes de las más prestigiosas universidades del país analizara las evidencias. Su informe, emitido en enero de 1926 concluía que en esos momentos no parecía haber buenas bases para prohibir la gasolina con plomo. Las evidencias usadas fueron estudios muy restringidos.

Una vez resuelta la cuestión, la producción creció exponencialmente. La Figura 59 muestra la producción de gasolina con plomo en EE.UU., en miles de toneladas métricas a lo largo de buena parte del siglo XX.



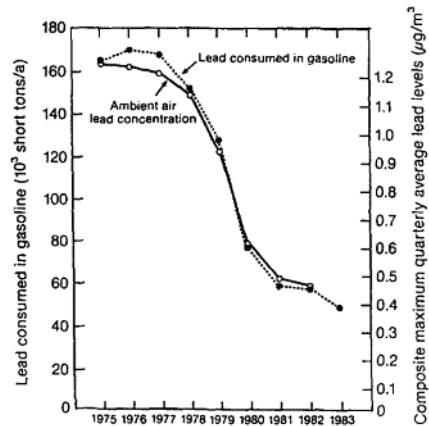
**Figura 59. Evolución de la producción de gasolina con plomo en EE.UU. Fuente: 92: 13-28. Bibcode:1990ScTE..92...13N. doi:10.1016/0048-9697(90)90318-0**

El pico de la producción en E.UU. ocurrió en la década de 1970. La transición a gasolinas sin plomo tuvo que ver con cuestiones ambientales, pero también tecnológicas.

En 1970 se sancionó la *Clean Air Act* que fijaba drásticas reducciones en las emisiones a través de los caños de escape de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y combustible sin quemar. Los óxidos de nitrógeno se generan durante la combustión por las altas temperaturas de la mezcla que contiene nitrógeno y oxígeno del aire. Para enfrentar este problema se comenzaron a diseñar convertidores catalíticos que descomponían a los óxidos de nitrógeno en nitrógeno y oxígeno antes de su emisión a través del caño de escape. Estos convertidores catalíticos basados en platino eran envenenados por el plomo y por lo tanto incompatibles con él.

Esta evolución fue acompañada por una disminución drástica de los niveles de plomo medidos en la sangre de niños en EE.UU. En los años '70, pico del gráfico de la Figura 60, se medían niveles de 15  $\mu\text{g}/\text{dL}$  (1 dL= 100 mL). Ese valor bajó a 2,7  $\mu\text{g}/\text{dL}$  a comienzos de la década de 1990 y a 1-2  $\mu\text{g}/\text{dL}$  en la década de 2000. En zonas industriales pobres de los 60-70, muchos niños tenían 20-40  $\mu\text{g}/\text{dL}$ , y había casos clínicos severos que superaban 100  $\mu\text{g}/\text{dL}$ , nivel que ya corresponde a un diagnóstico de saturnismo clínico. Para entender las implicancias de esos números, hay que compararlos con los criterios actuales: se recomienda tomar medidas cuando los niveles son del orden de 5  $\mu\text{g}/\text{dL}$ , ya que no hay ningún valor seguro, por bajo que sea. Se detectan casos de déficit cognitivo asociados a niveles del orden de 2-3  $\mu\text{g}/\text{dL}$ .

En ciudades, la contaminación atmosférica por las emisiones de los vehículos alimentados con combustibles fósiles puede llegar a ser muy severa. La evolución de los combustibles para transporte fue dictada en parte por los esfuerzos por minimizar su impacto ambiental.



**Figura 60. Comparación de la caída en el consumo de plomo para fabricar gasolina y la caída de los niveles de plomo en el aire de áreas urbanas de EE.UU. entre 1975 y 1983**

En reemplazo del plomo se incorporaron compuestos oxigenados: éteres como el etilert-butiléter (ETBE) o alcoholes de cadena corta, como el etanol, que tienen octanajes superiores a 110 (tienen mejores propiedades que el *isooctano*). Es interesante notar que la capacidad de este tipo de aditivos, en particular el etanol, era conocida ya en la década de 1920, pero fue ignorada sistemáticamente por la *Ethyl Corporation*. En cambio, en Europa el uso de estos aditivos alternativos era moneda corriente.

Tsai y Hatfield (2011) Intentaron cuantificar (monetizar) los beneficios de la eliminación del plomo en la gasolina. Citan la cifra de 2,45 billones ( $2,45 \times 10^{12}$ ) de dólares por año a nivel global, que refleja entre otras variables el exceso de muertes debido al plomo, estimada en 1.100.000.

En EE.UU. el plomo fue eliminado completamente del combustible de vehículos que circulan por los caminos hacia 1996. Sin embargo, en la década de 2020 todavía se usa para otros vehículos, en particular para aviones pequeños y helicópteros con motores de combustión interna.<sup>42</sup>

Pronto siguieron otros países, de forma que a principios del siglo XXI pocos países lo seguían usando. Sin embargo, recién en 2021 el último país (Argelia) prohibió su uso. En la Argentina, la Resolución N.º 15/1999 de la Secretaría de Recursos Naturales y Desarrollo Sustentable, publicada en el Boletín Oficial el 6 de enero de 1999 prohibió su uso a partir del 1º de enero de 2001.

42 NBC News, 22 de abril de 2021. Ver: <https://www.nbcnews.com/business/business-news/leaded-gas-was-phased-out-25-years-ago-why-are-n1264970>

La historia del tetraetilplomo como aditivo de la gasolina es parte de un proceso de constante adaptación entre innovaciones productivas y la respuesta ambiental, como se describió en el Capítulo 1 (Figura 2). En el caso del desarrollo de los motores de combustión interna para el autotransporte, la secuencia puede describirse como sigue:

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| <b><i>Necesidad</i></b>              | Combustible que no detonara                |
| <b><i>Innovación tecnológica</i></b> | Tetraetilplomo                             |
| <b><i>Respuesta ambiental</i></b>    | Contaminación del aire (y del suelo)       |
| <b><i>Innovación tecnológica</i></b> | Gasolina sin plomo                         |
| <b><i>Respuesta ambiental</i></b>    | Aumento del dióxido de carbono atmosférico |
| <b><i>Innovación tecnológica</i></b> | Ver más abajo, texto principal             |
| <b><i>Respuesta ambiental</i></b>    | ¿?   |

### ***Smog***

La palabra *smog* fue acuñada en inglés para designar una peculiar condición de contaminación atmosférica severa. La palabra resulta de combinar *smoke* (humo) y *fog* (niebla). Podrá pues usarse en español la palabra *humiebla*, pero la Real Academia Española ha preferido castellanizar el neologismo inglés como “esmog”. En este libro seguiremos usando *smog*.

El smog tiene su origen en la combustión de carbón y combustibles fósiles en ciudades y es exacerbado por condiciones atmosféricas precisas. Como no podía ser de otra forma, las primeras manifestaciones de smog fueron en Londres, capital de la revolución industrial, que ya desde el siglo XIX experimentó este fenómeno, antes de que la palabra smog hubiera sido acuñada. La causa del smog son los óxidos de nitrógeno y de azufre, el material particulado compuesto a veces de materia orgánica, y el ozono.

El caso más extremo ocurrió en Londres en diciembre de 1952, en un episodio que duró cuatro días. El exceso de muertes registradas en esos cuatro días, atribuibles a los efectos tóxicos del aire inhala-

do fue de 4.000, otras 8.000 personas murieron en las semanas siguientes, lo que también se atribuyó al *Great Smog*, como se dio en llamar al episodio. El episodio ocurrió cuando se estableció un centro de alta presión muy frío con muy pocos vientos en medio del invierno. La quema de carbón para la calefacción, más las chimeneas generaron emisiones que no pudieron dispersarse ni horizontal ni verticalmente, ya que se estableció una inversión del perfil de temperaturas por encima de la ciudad.<sup>43</sup>

Son muchas las ciudades afectadas por este fenómeno, combinación de emisiones masivas y condiciones meteorológicas que evitan el escape de la contaminación. Los Angeles, en EE.UU., la ciudad de México y Santiago de Chile son tres ejemplos en las Américas.

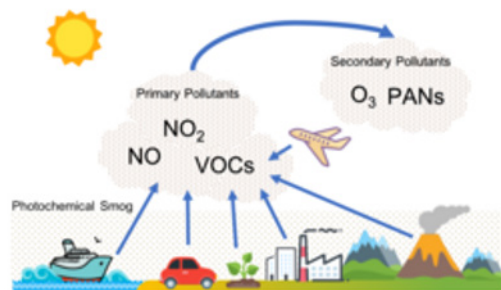
El episodio descrito en Londres corresponde a lo que se llama smog invernal, por contraposición al smog fotoquímico, o smog de verano, que es el que afecta especialmente a Los Angeles.

El smog invernal es causado esencialmente por la quema de carbón y la liberación de óxidos de nitrógeno durante esa combustión. En el smog fotoquímico en cambio juegan un papel central las reacciones causadas por la luz solar (reacciones fotoquímicas). Esas reacciones generan radicales libres a partir de los óxidos de nitrógeno, y esos radicales libres atacan a las moléculas de oxígeno y forman ozono O<sub>3</sub>.

El ozono a su vez reacciona con los compuestos volátiles de carbono (VOCs) y genera una serie de compuestos, entre los cuales se destaca el nitrato de peroxiacetilo (PAN), sustancia muy irritante para ojos y para el sistema respiratorio.

La Figura 61 ilustra que diversos factores contribuyen al smog fotoquímicos; entre las principales están las emisiones de los vehículos alimentados con combustibles fósiles.

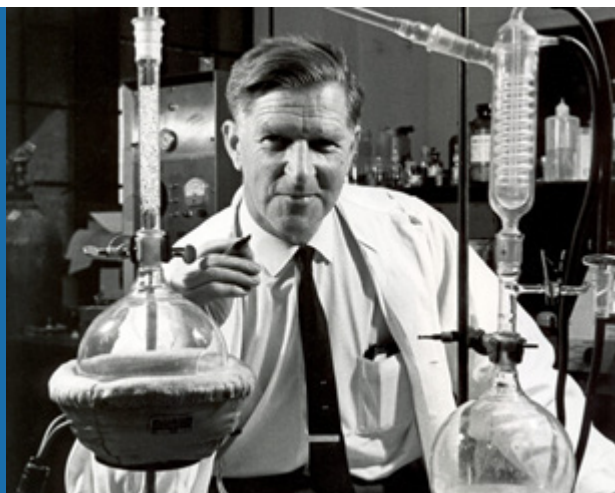
43 The Whashington Post, 20 de diciembre de 2012, The killer London smog event of December, 1952: a reminder of deadly smog events in U.S. [https://www.washingtonpost.com/blogs/capital-weather-gang/post/the-killer-london-smog-event-of-december-1952-a-reminder-of-deadly-smog-events-in-us/2012/12/19/452c66bc-498e-11e2-b6f0-e851e741d196\\_blog.html](https://www.washingtonpost.com/blogs/capital-weather-gang/post/the-killer-london-smog-event-of-december-1952-a-reminder-of-deadly-smog-events-in-us/2012/12/19/452c66bc-498e-11e2-b6f0-e851e741d196_blog.html).



**Figura 61. Fuentes de los contaminantes primarios y secundarios del smog fotoquímico. Fuente: Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Smog>.**

El pionero de los estudios del smog fotoquímico fue Arie Haagen-Smit, un químico de origen neerlandés que trabajó en el *California Institute of Technology (Caltech)*. A partir de 1948, Haagen Smit desarrolló métodos para tomar muestras de aire y analizarlo, y pudo así demostrar la presencia de óxidos de nitrógeno, ozono e hidrocarburos provenientes de los automóviles. Por todo ello bien merece ser reconocido como el pionero del control de la contaminación atmosférica.

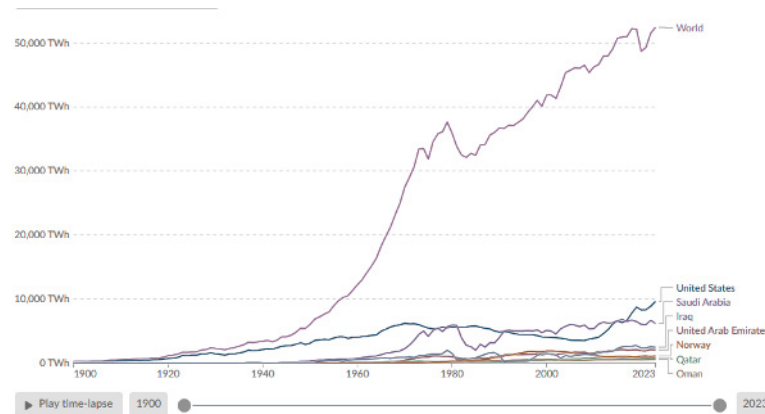
**Figura 62. Arie Haagen-Smit. Fuente: Science History Institute, <https://www.sciencehistory.org/stories/magazine/the-flavor-of-smog/>**



Las ciudades afectadas como Ciudad de México y Santiago de Chile llevan a cabo un monitoreo atmosférico en tiempo real, y, basándose en los resultados de las mediciones se emiten restricciones a la circulación vehicular:

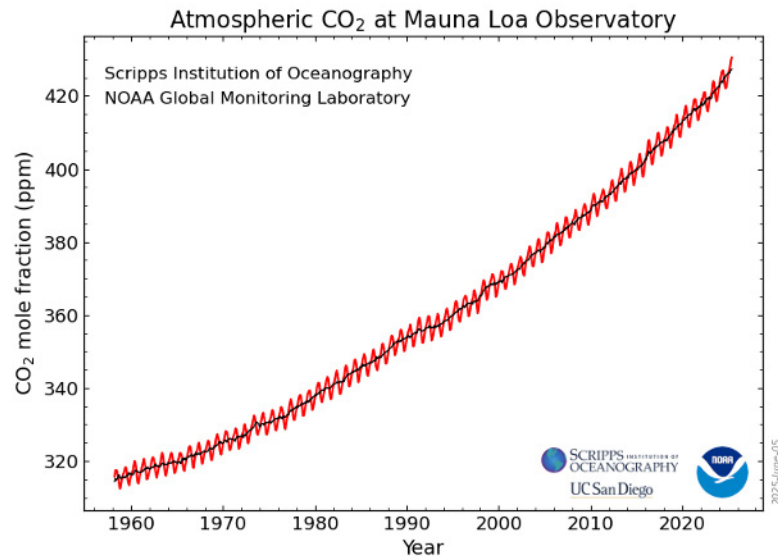
### ***La quema de combustibles fósiles y el cambio climático***

En la época en que se desarrollaba el tetraetilplomo en EE.UU. se creía que las reservas de petróleo alcanzarían para 10 o 20 años. Eso estuvo muy lejos de suceder. La Figura 64 muestra la evolución de la producción de todo tipo de petróleo, pero no incluye gas natural ni carbón. La producción está expresada en teravatios hora por año (1 TWh = 1012 Wh). La producción en 2023 fue treinta veces superior a la de 1925. Puede apreciarse una suba exponencial hasta 1973, seguido por caídas y recuperaciones hasta mediados de la década de 1980. A partir de allí siguió creciendo, aunque a un ritmo más lento.



***Figura 63. Evolución de la producción mundial de petróleo desde 1900 hasta 2023. Fuente: Our world in data, [https://ourworldindata.org/grapher/oil-production-by-country?country=QAT~OMN~SAU~NOR~IRQ~USA~ARE~OWID\\_WRL](https://ourworldindata.org/grapher/oil-production-by-country?country=QAT~OMN~SAU~NOR~IRQ~USA~ARE~OWID_WRL)***

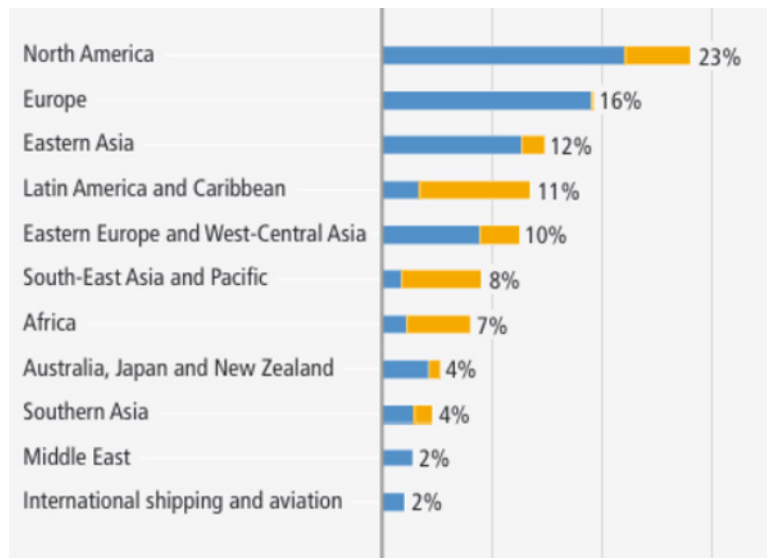
Es posible vincular la forma de dicho gráfico con el de los niveles globales de dióxido de carbono en la atmósfera medidos en el Observatorio de Mauna Loa (Hawái) que se muestran en la Figura 64.



*Figura 64. Evolución del nivel de dióxido de carbono en la atmósfera según las mediciones de la NOAA (EE.UU.). <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html>*

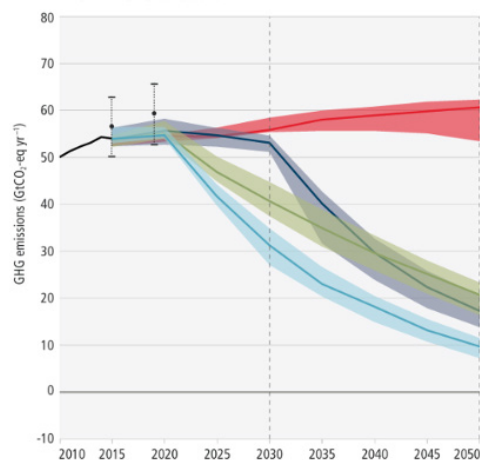
La tendencia es similar, aunque los niveles de CO<sub>2</sub> atmosférico han mantenido el ritmo de crecimiento sin fluctuaciones.

La quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) representa la mayor contribución a la liberación de dióxido de carbono. Representa por lo menos el 85% de las emisiones; el resto proviene de la agricultura, la silvicultura y los incendios forestales. La Figura 65 muestra las emisiones acumuladas desde 1850 hasta 2019 provenientes de las distintas regiones del planeta. En azul, las provenientes de combustibles fósiles y en amarillo de uso de la tierra y silvicultura. Puede apreciarse que la contribución de América Latina y el Caribe por quema de combustibles fósiles –es decir por actividad económica- es comparativamente pequeña, pero los incendios en la Amazonía contribuyen mucho.



*Figura 65. Emisiones de dióxido de carbono acumuladas desde 1850 hasta 2019 provenientes de las distintas regiones del planeta. En azul, las provenientes de combustibles fósiles y en amarillo de uso de la tierra y silvicultura. Fuente: Shukla P.R., Skea J. y col. (2022) Climate Change 2022 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*

El calentamiento global es uno de los problemas ambientales más serios, si no el más serio. La Figura 66 compara como pueden evolucionar las emisiones anuales de los gases de efecto invernadero si continúan las políticas actuales y cómo deben evolucionar si se desea no sobrepasar los límites de calentamiento de



*Figura 66. Evolución de las emisiones anuales de los gases de efecto invernadero: en rojo, si continúan las políticas actuales. Los tres trazos inferiores corresponden a la evolución que deberían tener para no superar los límites de calentamiento de 2°C (los dos de arriba, en diferentes hipótesis) y de 1,5°C (el de más abajo). Fuente: Shukla P.R., Skea J. y col. (2022) Climate Change 2022 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*

2°C y 1,5°C. La Figura 66 incluye todos los gases de efecto invernadero; después del dióxido de carbono, el más importante es el metano, mucho del cual también proviene de la explotación de gas y petróleo.

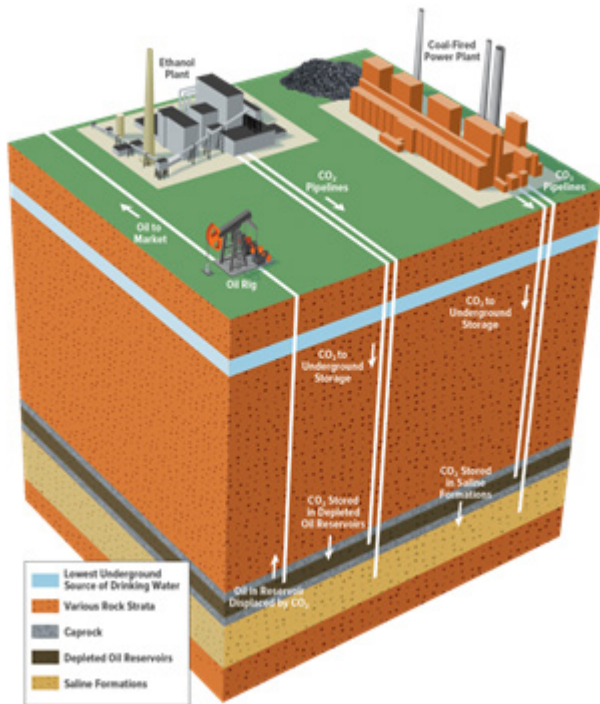
Si se comparan las emisiones de los distintos combustibles en función de la energía generada, el carbón es el peor combustible, y el gas natural el mejor (el menos malo). Este tema fue parcialmente discutido en el Capítulo 2.

Dice el *International Panel for the Climate Change* (IPCC, 2022) (traducción libre propia):

*Todos los caminos globales modelados que limitan el calentamiento a 1,5°C (...) y aquellos que limitan el calentamiento a 2°C (...) involucran una reducción rápida y profunda de la emisión de GEI [gases de efecto invernadero] en todos los sectores, y en la mayoría de los casos inmediata. Las estrategias modeladas de mitigación para alcanzar estas reducciones incluyen la transición de combustibles fósiles sin CCS [captura y almacenamiento de carbono] a fuentes de energía con muy bajo o nulo contenido de carbono, tales como renovables o combustibles fósiles con CCS, medidas para el lado de la demanda y aumento de la eficiencia, la reducción de emisiones no-CO<sub>2</sub> y el despliegue de métodos de remoción de dióxido de carbono (CDR) para contrarrestar las emisiones residuales de GEI.*

Se impulsan pues nuevas tecnologías, como el desarrollo de las distintas formas de fuentes renovables de energía, la eficiencia energética y el consumo racional, y las tecnologías de secuestro y almacenamiento de carbono. Estas últimas apuntan fundamentalmente a impedir la liberación a la atmósfera de las emisiones. Para ello se las retiene, y se las almacena en sitios geológicos adecuados. También se puede usar el dióxido de carbono, por ejemplo, en recuperación de yacimientos petroleros exhaustos (tecnologías CCUS). El IPCC promueve las tecnologías CCS, pero a 2024 la fracción de CO<sub>2</sub> retenida con esta tecnología era el 0,1% del total generado.

La Figura 67 ilustra las tecnologías CCS y CCUS.



*Figura 67. Esquema de las tecnologías CCS ( el CO<sub>2</sub> es inyectado en formaciones geológicas que lo retienen) y CCUS (el CO<sub>2</sub> es inyectado en un reservorio agotado de petróleo, lo que permite reactivarlo). Fuente: Wikipedia, By Congressional Budget Office, U.S. Federal Government - <https://www.cbo.gov/publication/59832>, **Public Domain**, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=151435130>*

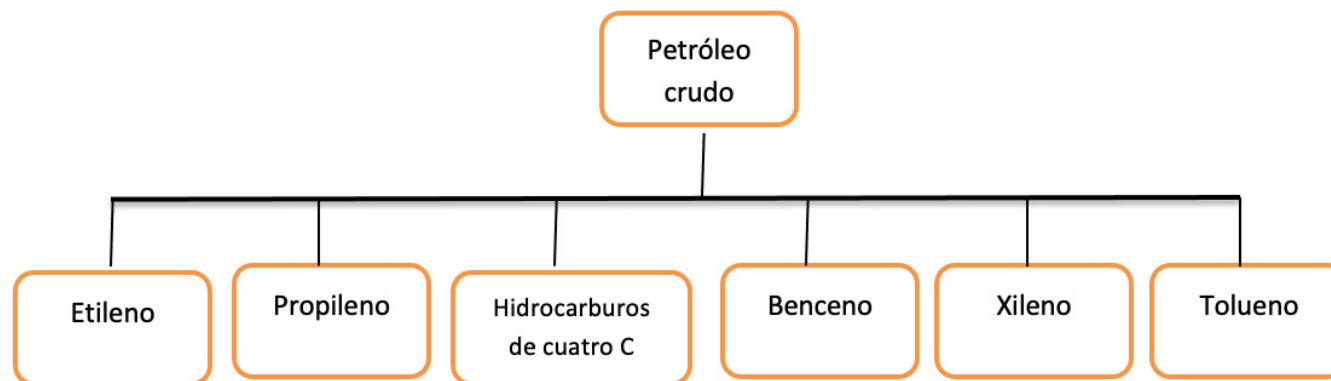
## Las industrias petroquímicas

En la segunda mitad del siglo XIX quedó claro que el gas y el petróleo eran una fuente de sustancias orgánicas mucho más rica que el alquitrán de hulla. A partir de allí se desarrolló una extensa y compleja red destinada a fabricar distintas sustancias orgánicas usando gas y petróleo como materia prima.

Las refinerías de petróleo se alimentan con petróleo crudo y producen líquidos como la nafta y el gasoil, que alimentan a las plantas de craqueo catalítico mencionadas enseguida. También producen compuestos aromáticos, como benceno, tolueno y xileno (BTX) que son insumos para las industrias petroquímicas.

Hay 400 o más grandes plantas en el mundo que usan el proceso de *fluid catalytic cracking* (FFC) para romper las moléculas de la fracción líquida pesada del petróleo, el gasoil pesado que es una mezcla de compuestos de peso molecular superior a 200. El propósito principal de estas plantas es producir gasolina de alto octanaje, pero también se generan olefinas como etileno y propileno, e hidrocarburos aromáticos como benceno, que son el punto de partida de las industrias petroquímicas.

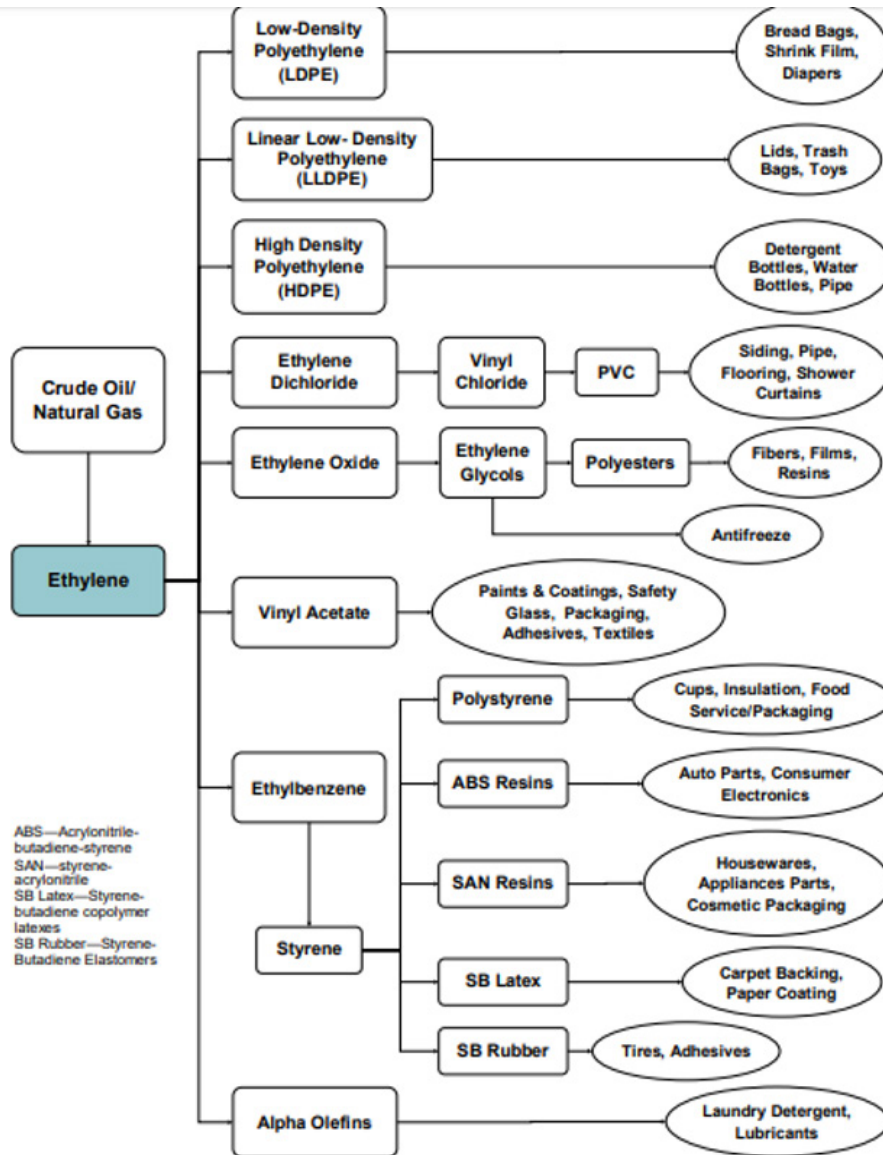
La Figura 68 muestra los primeros productos que se extraen del petróleo crudo, y a partir de los cuales se establecen cadenas químicas de producción de otros productos.



**Figura 68.** Principales productos inmediatos del petróleo crudo

También el gas natural es procesado para obtener etileno, propileno y buteno.

Las Figuras 69 a 74 muestran las cadenas químicas de la producción de derivados a partir de etileno, de propileno, de los butanos (hidrocarburos de cuatro átomos de carbono), del benceno, del tolueno y de los xilenos.



*Figura 69. Cadena química del etileno. Las sustancias en cuadrados son insumos para procesos posteriores, las que figuran en óvalos son productos ofrecidos al consumidor. Adaptado de American Chemistry Council (2018), Elements of Business Chemistry. Ver: <https://www.american-chemistry.com/2018-Elements-of-the-Business-of-Chemistry.pdf>.*

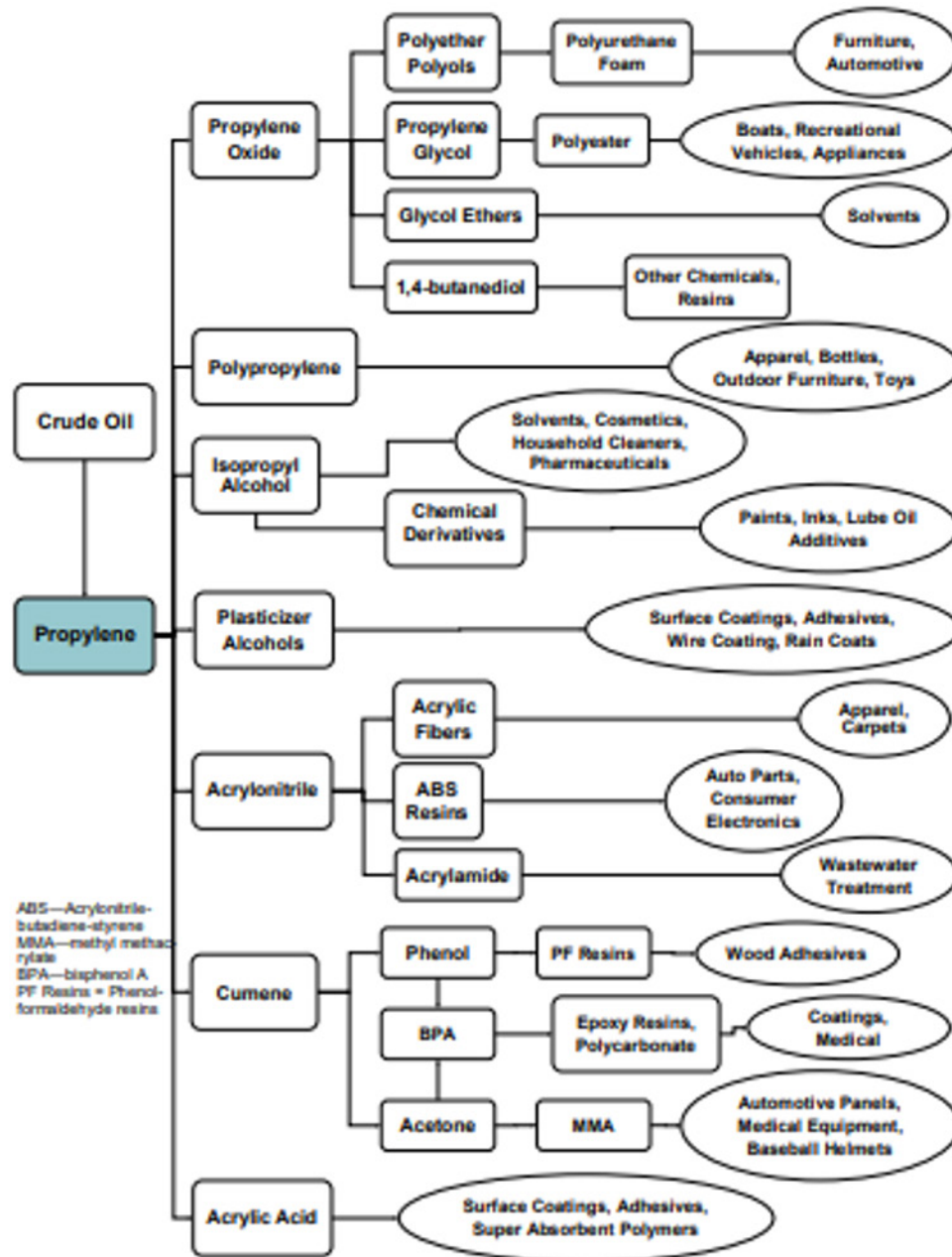
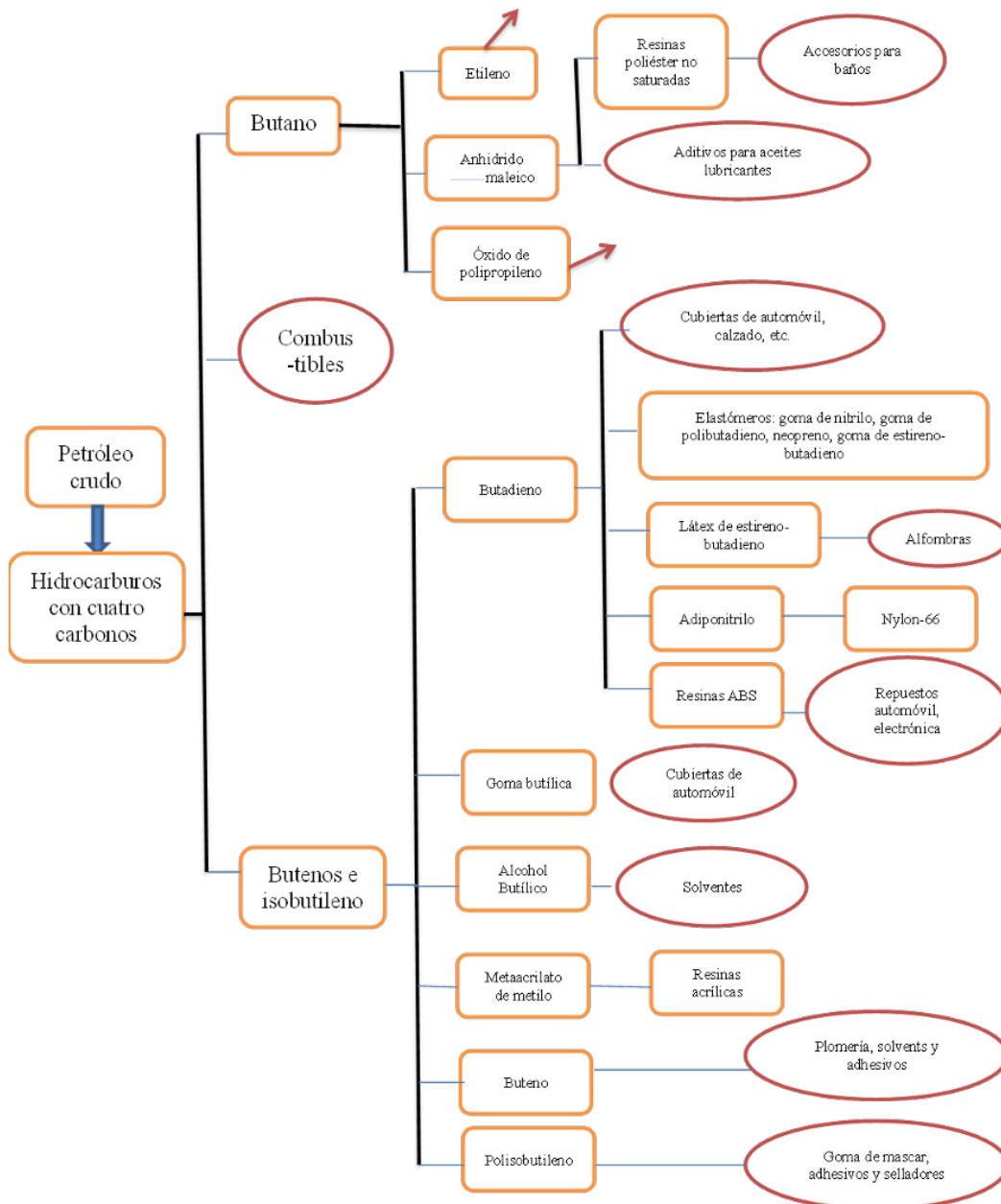


Figura 70. Cadena química del propileno. Las sustancias en cuadrados son insumos para procesos posteriores, las que figuran en óvalos son productos ofrecidos al consumidor. Adaptado de American Chemistry Council (2018), *Elements of Business Chemistry*. Ver: <https://www.americanchemistry.com/2018-Elements-of-the-Business-of-Chemistry.pdf>.



*Figura 71. Cadena química de los hidrocarburos de cuatro átomos de carbono. Las sustancias en cuadrados son insumos para procesos posteriores, las que figuran en óvalos son productos ofrecidos al consumidor. En el caso del etileno y del óxido de propileno se indica que los mismos tienen su propia cadena (etileno) o participan en otra cadena (la del propileno). Adaptado de American Chemistry Council (2018), *Elements of Business Chemistry*. Ver: <https://www.americanchemistry.com/2018-Elements-of-the-Business-of-Chemistry.pdf>.*

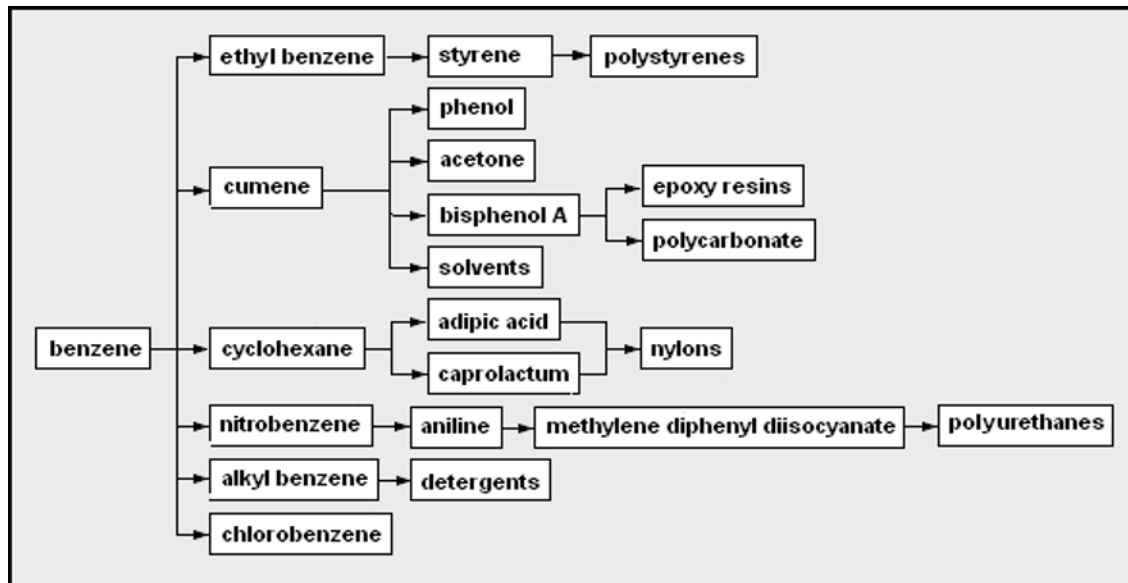


Figura 72. Los productos derivados del benceno. Fuente: By Mbeychok - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=18573927>

Figura 73. Los productos derivados del tolueno. Fuente: By Mbeychok - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=18575536>

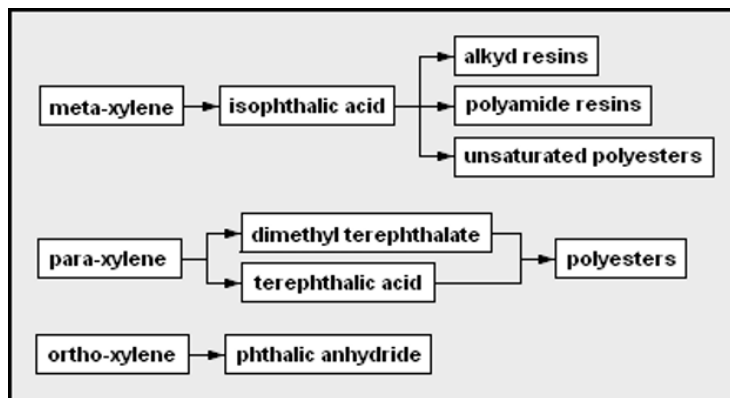
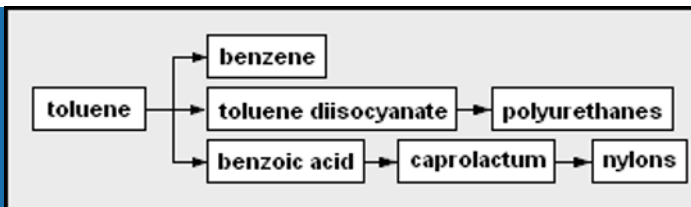


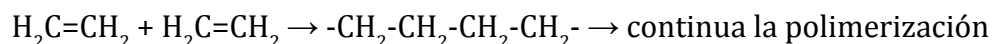
Figura 74. Los productos derivados de los isómeros del xileno. Fuente: By Mbeychok - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=18575757>

## Los polímeros y los plásticos

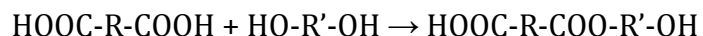
La palabra *plástico* hace alusión a las propiedades mecánicas de los materiales. Al ser comprimidos o estirados, se deforman sin romperse: por eso pueden formar láminas y también pueden moldearse.

Los plásticos son polímeros, obtenidos en general a partir del petróleo. Las reacciones químicas involucradas pueden implicar:

- La agregación de moléculas pequeñas idénticas, los monómeros, para ir formando cadenas largas, como en la obtención polietileno  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$  a partir de etileno  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ :

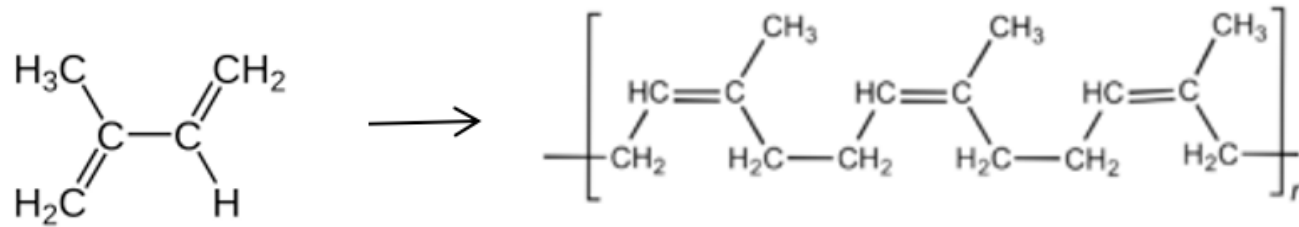


- La condensación de dos reactivos que al reaccionar van también generando cadenas largas. Un ejemplo es el poliéster que se genera al hacer reaccionar un alcohol que tiene dos grupos funcionales  $-\text{OH}$  con un ácido que tiene dos grupos funcionales  $-\text{COOH}$ :



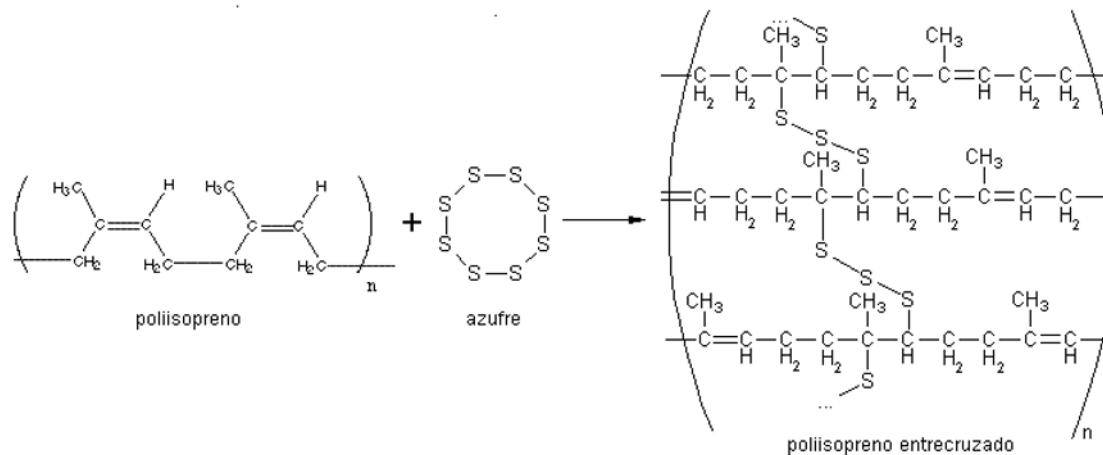
La polimerización continúa por reacción del grupo  $\text{HOOC-}$  con otro alcohol, y del grupo  $-\text{OH}$  con otro ácido, generando grupos éster; de allí el nombre poliéster.

Existen en la naturaleza, en vegetales y animales, muchos polímeros naturales, como la celulosa, que es un polímero formado por moléculas de glucosa unidas entre sí. Existen también algunos polímeros naturales que son plásticos. Por lejos el más impórtate es el caucho, que es segregado por ciertas especies de árboles, y que es un polímero del isopreno.



**Figura 75. Polimerización del isopreno**

La goma, como también se llama al caucho era conocida por los pueblos precolombinos de Mesoamérica desde una antigüedad remota. Desde allí fue llevada a Europa hacia 1736, y fue encontrando diversos usos. El paso crucial para el posterior uso de del caucho en las cubiertas de automóviles lo dio Charles Goodyear en 1844, cuando patentó el proceso de vulcanización. Al tratar el caucho con azufre se podía obtener un material más rígido y, controlando el proceso, el polímero adquiriría una rigidez adecuada. La base de la vulcanización es el entrecruzamiento que produce el azufre de cadenas de polímero de caucho, como se muestra en la Figura 76.



**Figura 76. Vulcanización del caucho. Fuente: Por Skiel85 - Trabajo propio, Dominio público, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3016693>**

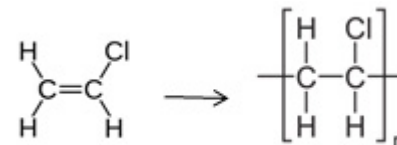
El caucho se sigue produciendo en cantidades importantes, especialmente en Asia (Tailandia, Indonesia y Malasia). El caucho natural da cuenta de poco menos de la mitad de la producción total de caucho; el resto es sintético, como se describe más abajo.



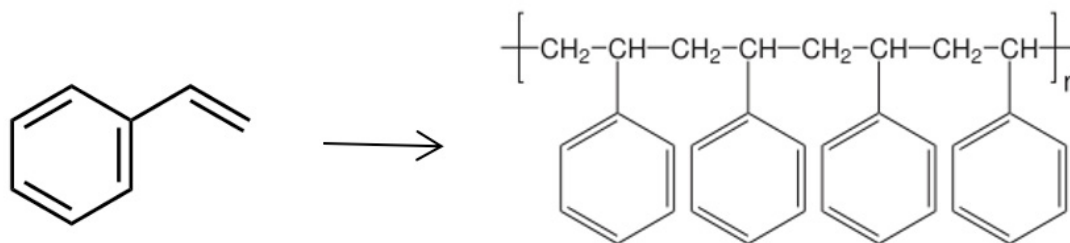
*Figura 77. Recolección de látex (dispersión acuosa de caucho) en Camerún. Fuente: Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Natural\\_rubber#/media/File:Latex\\_-\\_Hevea\\_-\\_Cameroun.JPG](https://en.wikipedia.org/wiki/Natural_rubber#/media/File:Latex_-_Hevea_-_Cameroun.JPG)*

Pero los plásticos son eminentemente productos sintéticos, derivados todos del petróleo y del gas. El primer polímero sintético, preparado accidentalmente, fue el **cloruro de polivinilo**, PVC, que resultó por acción de la luz sobre el monómero, el cloruro de vinilo gaseoso. Esto ocurrió en 1835 y el descubridor, el químico francés Henri Victor Regnault no imaginó la potencialidad de su descubrimiento. Ochenta años más tarde se lo sintetizó controladamente, pero sus aplicaciones no resultaron prácticas ya que no tenía propiedades plásticas adecuadas. Finalmente, en 1926 Waldo Semon en EE.UU. logró plastificarlo con aditivos adecuados. En la actualidad tiene múltiples usos: desde las conocidas botellas, hasta cerámicos, recubrimientos, marcos de ventanas, pinturas, vestimentas impermeables, etc.

*Figura 78. Polimerización del cloruro de vinilo*



Casi al mismo tiempo, también por accidente, se descubrió el **poliestireno**, al destilar un ámbar natural. También en este caso, recién en el siglo XX Hermann Staudinger en Alemania en 1920 demostró que esa sustancia era un polímero del estireno, y en 1930 la compañía BASF comenzó a comercializarlo, en su forma cristal. La más conocida es la forma de poliestireno expandido que comenzó a fabricarse una década después. Es el material de la famosa (en Argentina) marca registrada Telgopor.



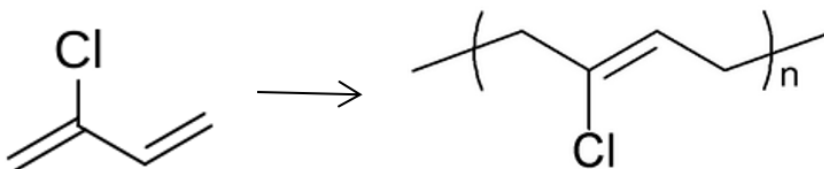
*Figura 79. Polimerización del estireno*

Ya hablamos del caucho (natural). En la década de 1930 en Alemania se inventó un **caucho sintético**, el Buna-S, nombre de fantasía para el *caucho estireno butadieno* (SBR por sus siglas en inglés *Styrene Butadiene Rubber*) obtenido por co-polimerización de estireno y butadieno.

Este copolímero comenzó a fabricarse en grandes cantidades durante la Segunda Guerra Mundial, para reemplazar el caucho natural traído del sudeste asiático. En 2017 se fabricaron alrededor de 15 millones de toneladas de caucho sintético, lo que representa el 53% de la producción total. A diferencia de otros productos naturales, el caucho natural no ha sido desplazado totalmente por el producto sintético.

En esa misma época, en EE.UU. en los laboratorios de Dupont se fabricó **neopreno** por polimerización de cloropreno.

*Figura 80. Polimerización del cloropreno*



Los plásticos tienen dos tipos de comportamiento frente al calentamiento. Los termoplásticos, como el polietileno, se funden al calentarse, y a partir del líquido se puede volver a moldear a la forma que se elija. Los plásticos termoestables en cambio adoptan una forma definitiva cuando se fabrican, y no pueden volver a fundirse. En general los termoestables resultan de redes entrecruzadas, muchas veces fruto de la copolimerización de dos monómeros, o de polímeros de un solo monómero que se entrecruzan por acción de algún aditivo (como el azufre en el caucho vulcanizado). El primer plástico termoestable se fabricó en 1925, la **bakelita**, copolímero de fenol y formaldehído. Fue un invento del belga Leo Heinrich Baekeland y marcó toda una época; de bakelita eran por ejemplo los clásicos teléfonos negros.

Las décadas de 1920 y 1930 fueron testigos de acelerados desarrollos de nuevos plásticos. En 1935, en los laboratorios de la *Imperial Chemical Industries* (ICI) de Gran Bretaña, se sintetizó **polietileno** por primera vez. Se tardó sin embargo varios años hasta poder reproducir el proceso, y recién en 1939, cuando comenzaba la Segunda Guerra Mundial, entró en producción industrial. Durante la guerra encontró aplicaciones bélicas, por ejemplo como aislante de bajo peso de los radares. Después de la guerra se convirtió en un material de uso masivo.

Existen muchas variedades de polietileno. La clasificación más sencilla distingue entre polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) y polietileno de alta densidad (HDPE). La diferencia entre ambos no está tanto en su densidad, sino en la mayor resistencia a la tracción del HDPE; la diferencia se origina en el grado de entrecruzamiento. El LDPE tiene un grado apreciable de ramificación, mientras que el HDPE carece de ramificaciones, lo cual genera un material más rígido. El HDPE se sintetizó por primera vez en la década de 1950, por el proceso Phillips de la compañía *Phillips Petroleum*; para ello usó un catalizador basado en cromo. Poco tiempo después Karl Ziegler desarrolló otro catalizador, basado en titanio, cuya aplicación a la polimerización demostró Giulio Natta. Eso les valió a Ziegler y a Natta el Premio Nobel de Química de 1963. En la actualidad el HDPE se fabrica tanto con el catalizador de Phillips como con el de Ziegler Natta.

No vale la pena extenderse sobre el impacto que significó el desarrollo tanto del LDPE como del HDPE. Basta consignar los volúmenes de producción en 2021: 56 millones de toneladas de LDPE y

similares (como el LDPE linear, LLDPE), y 49 millones de toneladas de HDPE y análogos (como el de densidad media). Entre ambos representaron el 26,9% de la producción total de plásticos de ese año.

También en la década de 1930 apareció el competidor para una tradicional fibra de origen biológico, la seda producida por el gusano *Bombyx mori*. El competidor fue descubierto en 1933 por Wallace Hume Carothers y patentado en 1938: es el **nylon**, nombre originalmente correspondiente a la marca registrada del producto, y luego adoptada como nombre general.<sup>44</sup> Las fibras de nylon se forman por condensación de los grupos carboxilato terminales de ácidos que tiene dos grupos ácidos terminales, como  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  con los grupos amino de aminas que tienen dos grupos amino, como la hexametildiamina  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ . En contraste, las fibras de seda están compuestas por una proteína fibrosa, la fibroína, recubierta por otra proteína, adhesiva, la sericina.

La comparación del impacto ambiental de la producción de nylon y de seda es interesante. El nylon no es biodegradable, y ese es su mayor problema. La producción de seda por su lado tiene un importante impacto ambiental. Requiere de cultivos de morera, de cuyas hojas se alimenta del gusano, lo que implica uso de la tierra, consumo de agua y uso de sustancias agroquímicas. Difícilmente pueda considerarse a la seda un producto ecológico, a pesar de su origen biológico.

En Alemania, antes de que la guerra empezara en 1939, Otto Bayer en I.G. Farben desarrolló los primeros **poliuretanos**, que se obtienen reaccionando isocianatos orgánicos con dialcoholes. Los poliuretanos son una amplia clase de polímeros con muy variadas aplicaciones; la más popular es la esponja de cocina usada en todos los hogares.

Después de la guerra siguieron apareciendo nuevos plásticos: el **poliéster** en 1946, la espuma de **poliestireno** en 1954, el **polipropileno** en 1960, las botellas de **poliestirentereftalato (PET)** en 1977 y en 1988 los polímeros conductores de la electricidad.

Sintetizando, los plásticos se usan para muchísimos fines; uno de los más extendidos es la fabricación de envases de distintos tipos, pero también se usan plásticos en las industrias electrónica, de la construcción y otras. Los materiales plásticos fabricados en mayor escala son:

44 La Real Academia Española propone usar la palabra nailon.

- Polietileno de baja densidad (bolsas desechables)
- Polietileno de alta densidad (envases de agua, de detergentes, etc.)
- Polipropileno (para empaquetar alimentos y otros tipos de productos)
- Poliestireno (para envases de comidas, para envases diversos como poliestireno expandido - Telgopor®)
- Cloruro de polivinilo (PVC, usado entre otros fines para cañerías en su forma rígida y para fundas de cables en su forma flexible)
- Poliuretano (usado en su variedad termoestable como envases aislantes – las espumas, y en su variedad termoplástica en selladores, adhesivos, etc.)
- Tereftalato de polietileno (usado para los envases PET)
- Poliacrilatos (para fibras de muy diversas aplicaciones y para adhesivos –como “la gotita”).

## **Impacto ambiental de las industrias petroquímicas**

### ***Accidentes industriales***

La fabricación de plásticos no es un proceso libre de riesgos. En particular, existe un episodio que puede caracterizarse como catastrófico. Ocurrió el 23 de octubre de 1989 en una planta de producción de polietileno de alta densidad de la *Phillips Petroleum Company* en Pasadena, Texas.<sup>45</sup> Por un error durante tareas de mantenimiento, quedó abierta una válvula a través de la cual se liberaron unas 40 toneladas de gases muy inflamables que produjeron una fuerte explosión. Esa explosión fue seguida por otra en un tanque de almacenamiento de casi 80.000 litros de isobutano, y por otras más (alrededor de seis). Las explosiones causaron la destrucción de dos plantas de producción de polietileno, y la muerte de 23 trabajadores. La planta estaba ubicada sobre el *Houston Ship Channel* que

45 Phillips Disaster of 1989, [https://en.wikipedia.org/wiki/Phillips\\_disaster\\_of\\_1989](https://en.wikipedia.org/wiki/Phillips_disaster_of_1989)

vincula Houston con la Bahía de Galvestone. Era una de muchas plantas establecidas en un área que es una de las más importantes concentraciones de plantas petroquímicas del mundo.

El desastre de la Phillips no es el único caso de accidentes de importancia en el área. Otro caso fue el de las plantas del complejo de ARCO.<sup>46</sup> Como es común en el área de la petroquímica, los complejos industriales producen varias de las sustancias indicadas en las Figuras 70-75. En el caso de ARCO, producía éter metil *tert*butílico (MTBE, por su nombre en inglés), óxido de propileno y estireno (el monómero del poliestireno). El MTBE es un aditivo para gasolina y la planta de ARCO representaba la cuarta parte de la producción total de EE.UU., que es del orden de 770.000 toneladas anuales. En julio de 1990 explotó un tanque con aguas residuales, que acumulaba gases explosivos en su cubierta superior. Si bien no hubo fatalidades, el accidente fue de gran magnitud.

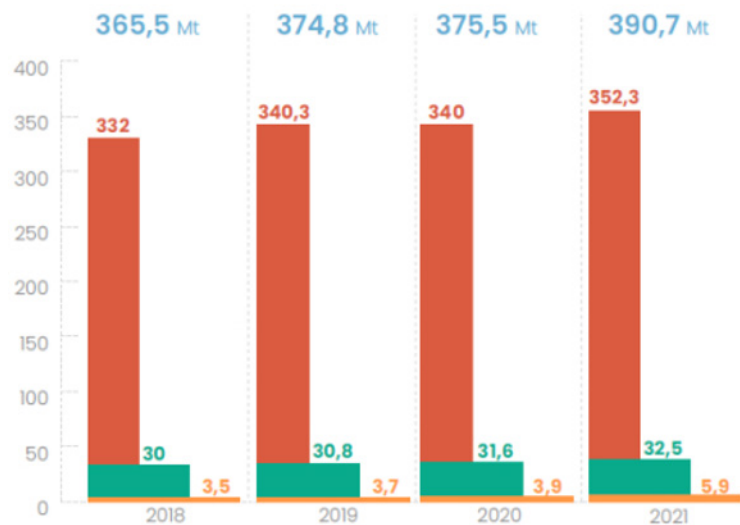
46 1990 Arco Explosion, [https://en.wikipedia.org/wiki/1990\\_ARCO\\_explosion](https://en.wikipedia.org/wiki/1990_ARCO_explosion)

### ***El destino ambiental de los plásticos***

Una fracción importante de los plásticos se destina a la fabricación de objetos de uso final, incluso de un solo uso, como vasos descartables, etc. La fracción de plásticos reciclados es pequeña, menor al 10% como se ve en la Figura 81. Se calcula que los seres humanos han producido en total a lo largo de los años alrededor de 8.000 millones de toneladas de plásticos, y que de esas, el 75% ya son residuos. Como se mencionó, algo menos del 10% se reciclaron, alrededor de otro 10% se quemó, y el resto, alrededor de 4.800 millones de toneladas fue a parar a los vertederos de basura, tanto en tierra como en las aguas. Se vuelcan plásticos en forma de objetos macroscópicos, pero también en forma de microplásticos, provenientes por ejemplo de todos los elementos cosméticos y de limpieza que los contienen. Los objetos macroscópicos a su vez van liberando micropartículas por la acción del agua, la lluvia, el viento y la luz solar. Los objetos plásticos que usamos además tienen incorporados toda una gama de aditivos, plastificantes, etc., cuyo destino en el ambiente es también importante.

Los plásticos ambientalmente más complicados son los que se basan en cadenas de átomos de carbono, como el polietileno o el polipropileno. Estos plásticos no son biodegradables; no hay enzimas capaces de romper las cadenas  $-C-C-C-C-$  y por lo tanto sus tiempos de residencia en el ambiente son largos. Son poco susceptibles a la oxidación, por lo que su degradación por la acción combinada del

oxígeno y la luz es lenta. Es por eso que su probabilidad de incorporación a la cadena trófica es alta. Los macroplásticos se alojan en el aparato digestivo de los peces y si bien pueden representar daños a la salud de los mismos, no afectan directamente a los seres humanos que no consumen esa porción del tejido de los peces. En cambio, los microplásticos poseen una alta movilidad y pueden alojarse en cualquier tejido, y concentrarse a medida que avanzamos en a cadena trófica.



*Figura 81. Producción de plásticos en toneladas métricas entre 2018 y 2021. En rojo, producción a partir de combustibles fósiles; en verde, reciclado; en naranja, bioplásticos. Fuente: Mundoplast, <https://mundoplast.com/produccion-mundial-plasticos-2021/>*

Los seres humanos estamos expuestos a la ingesta de microplásticos no solo a través de peces. También podemos inhalarlos, o ingerirlos directamente, por ejemplo al beber agua de una botella de plástico o una infusión de té usando los saquitos individuales.

### ***La isla de basura***

En la tercera década del siglo XXI se estima que entran en las masas de agua alrededor de 8 millones de toneladas de materiales plásticos por año. Los plásticos que entran en el Océano Pacífico norte, tanto desde las costas americanas como desde Asia y las diversas islas, van sufriendo diversos pro-

cesos de transformación. En primera instancia, los objetos macroscópicos se van desintegrando, y ello genera partículas pequeñas (micro- y nano-partículas) que, por su densidad, se concentran en la región superficial de las aguas. Al mismo tiempo, las corrientes marinas van llevando el plástico mar adentro, hasta que eventualmente, en tiempos del orden de algunos años, el mismo queda atrapado en el llamado giro del Pacífico norte. Este giro está circunvalado por corrientes que dificultan la salida del material presente en su interior. La “isla de basura” no es una isla: es agua de mar con concentraciones importantes de partículas y objetos más grandes. Cuando se habla del tamaño de la isla, se está hablando de una porción de agua de mar superficial que contiene concentraciones de partículas por encima de un valor arbitrario. Por ese motivo, se dice a veces que su superficie es del orden de la de Venezuela, y otras veces se citan extensiones muy superiores a la superficie de Brasil.

La presencia del plástico tiene preocupantes consecuencias para la ecología marina, ya que por su tamaño las partículas pueden ser ingeridas por diversas especies, y transferidas en la cadena trófica.

### **Bioplásticos y plásticos biodegradables**

Los bioplásticos son plásticos producidos a partir de biomasa, en oposición a los plásticos convencionales producidos a partir de petróleo y gas. Hay una variedad grande de bioplásticos, pero su impacto en la industria es todavía muy bajo. En el quinquenio 2021-2025 la producción global de plásticos convencionales ronda las 420 millones de toneladas, mientras que los bioplásticos y los plásticos degradables en conjunto no superan las 2,5 millones de toneladas: del orden del 0,5% del total.

Los plásticos biodegradables son plásticos que son degradados en el ambiente por agentes biológicos, usualmente bacterias. Hay una serie grande de plásticos tradicionales que son biodegradables. Sin embargo, los dos conceptos, bioplástico y plástico biodegradable se mezclan porque una de las principales razones para buscar materias primas sustitutas del petróleo es precisamente lograr materiales biodegradables.

## Bibliografía

- Lebling K., Ganqotra A., Hausker K. Y Byrum Z. (2025). *Carbon capture, utilization and sequestration*. World Resources Institute, <https://www.wri.org/insights/carbon-capture-technology>
- Kovaric, W. (2005). *Ehyl leaded gasoline. How a Classic Occupational Disease Became an International Public Health Disaster*. <https://web.archive.org/web/20140711220018/http://www.radford.edu/~wkovarik/ethylwar/IJOEH.pdf>
- Nriagu, J.O. (1990). The rise and fal of leaded gasoline. *Journal of the Total Environment* 62, 1-28.
- Tsai P.L y Hatfield Th.H. (2011), *Global Benefits From the Phaseout of Leaded Fuel*. *Journal of Environmental Health* 74(5), 8-15.
- Shukla P.R., Skea J. y col. (2022) *Climate Change 2022 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- La problemática del plástico y los microplásticos: producción, contaminación e incorporación a la cadena trófica*. 2020. Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (CSIC), noticia publicada en su página web: <https://www.csic.es/es/actualidad-del-csic/la-problematika-del-plastico-y-los-microplasticos-produccion-contaminacion-e-incorporacion-la-cadena-trofica>.

## LOS AGROQUÍMICOS

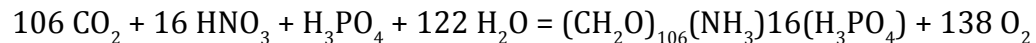
### Introducción

La agricultura se practica desde los albores de la humanidad. Las sucesivas mejoras en los procesos agrícolas fueron imprescindibles para permitir el crecimiento de la población humana hasta los niveles actuales. Prácticamente todas las especies cultivadas hoy tienen poco que ver con sus ancestros salvajes; mediante procesos de selección, los seres humanos fueron generando los vegetales tales como los conocemos hoy, y esa práctica comenzó en la antigüedad más remota.

La selección de especies cultivables fue una de las herramientas para transformar la agricultura. La otra, que también se remonta a la antigüedad remota, es la optimización del uso del suelo.

Los vegetales son organismos fotosintéticos, que derivan su masa de la captura de dióxido de carbono de la atmósfera. Pero la fotosíntesis requiere no solo de carbono y de agua. También necesitan de nitrógeno y fósforo extraídos del suelo.

La fotosíntesis puede escribirse como lo proponen Redfield, Ketchum y Richards para el fitoplancton marino:



La relación entre carbono, nitrógeno y fósforo en diversas formas de biomasa es variable, pero siempre muestra la necesidad de N y P. La relación atómica que propone la ecuación anterior es: C:N:P = 106:16:1. Posteriormente se midieron relaciones que oscilaban alrededor de un promedio de 163:22:6,6, pero la diferencia no es importante para nosotros. Se pueden suponer relaciones similares para las especies vegetales terrestres, ya que se han medido relaciones en suelos del orden de

186:13:1, y en bacterias terrestres de 120:14:2. Queda clara entonces la necesidad de reponer a los suelos el nitrógeno y el fósforo extraídos con los vegetales en la cosecha. Existe un tercer macronutriente esencial, que es el potasio. Cuando exportamos soja estamos exportando nitrógeno, fósforo y potasio.

Los vegetales toman nutrientes del suelo, y en ausencia de prácticas adecuadas, puede ocurrir una depleción de los nutrientes, especialmente los tres ya mencionados. Uno de los problemas de los monocultivos es precisamente ese.

La Figura 82 muestra el ciclo biológico del nitrógeno. La fuente de nitrógeno para las plantas es la fijación del  $N_2$  atmosférico. Ese proceso es realizado por unas pocas especies vegetales (esencialmente las leguminosas) que tienen en sus raíces colonias simbióticas de bacterias capaces de romper el triple enlace del  $N_2$  dando origen a amoníaco  $NH_3$  y derivados. Lo que no muestra la figura es el efecto de la agricultura: con los cultivos, se retira nitrógeno del suelo y debe reponérselo de alguna forma.

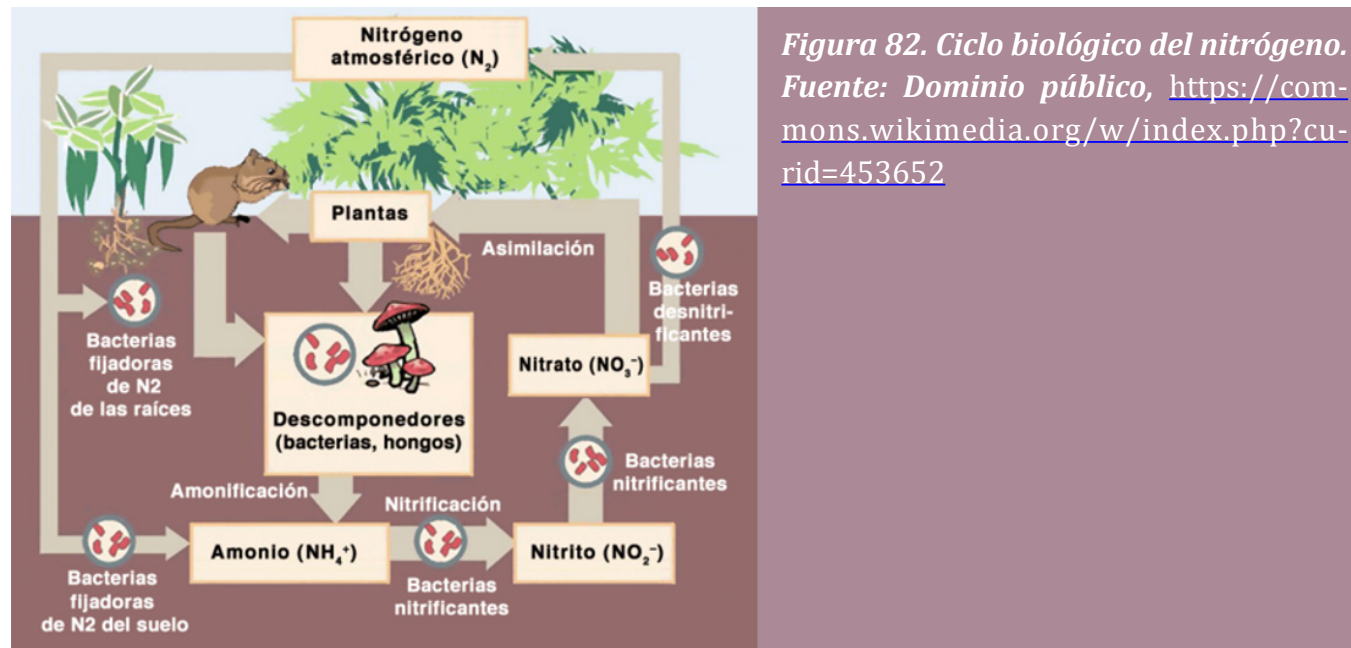


Figura 82. Ciclo biológico del nitrógeno. Fuente: Dominio público, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=453652>

Hasta la primera revolución industrial la actividad agrícola era la más importante para los seres humanos, y fueron los cambios que se produjeron en el siglo XVIII en las prácticas agrícolas en Inglaterra las que sentaron las bases sociales y económicas que permitieron que la revolución industrial ocurriera. Uno de los grandes hallazgos fue la rotación de cosechas de cuatro pasos: trigo, nabo, cebada y trébol, para evitar el agotamiento de nutrientes en el suelo, especialmente nitrógeno. El trébol, como las leguminosas, es capaz de fijar nitrógeno del aire en sus raíces. Las bacterias *Rhizobium leguminosarum* *bv. trifolii* infectan las raíces del trébol y forman estructuras adecuadas para romper el triple enlace del  $N_2$  dando origen a amoníaco  $NH_3$  y derivados.

Esta práctica de rotación de cultivos en cuatro etapas se desarrolló originalmente en Bélgica, para ser adoptada en Inglaterra a comienzos del siglo XVIII, en los prolegómenos de la revolución industrial. La productividad agrícola aumentó así un 50% entre 1700 y 1750 y un 150% entre 1700 y 1850. Los cambios sociales asociados fueron importantes. La población casi se duplicó entre 1700 y 1800 y volvió a duplicarse entre 1800 y 1850. En este último período la gente se asentó en pueblos y ciudades a lo largo de las minas de carbón, de los ríos y de las vías del ferrocarril y requirieron de grandes cantidades de alimentos.

Se estima que la fijación simbiótica en leguminosas aporta del orden de 50 millones de toneladas anuales de nitrógeno a los suelos. Sin embargo, la intensificación de la agricultura hizo necesario recurrir al agregado de fertilizantes, en particular nitrógeno inorgánico, fósforo y potasio. La industria de los fertilizantes comenzó a tomar forma.

La intensificación del tráfico comercial global abrió el campo de la comercialización de fertilizantes. Primero fertilizantes orgánicos naturales como el guano, después los minerales como los nitratos, y finalmente los fertilizantes sintéticos. Esa es la historia que recorre este capítulo en su primera parte. Después analizar la otra gran categoría de agroquímicos, la que algunos militantes ambientales llaman agrotóxicos, como herbicidas, plaguicidas, etc.

## Historia de los fertilizantes

### *El guano*

El primer fertilizante reconocido fue el estiércol. Los excrementos de animales son muy ricos en nitrógeno y fósforo y por eso se usaron desde la antigüedad. Es por eso que aun hoy en Inglaterra se usa el término *manure*, originalmente estiércol, para designar a los fertilizantes químicos.

Y el estiércol, en forma de guano fue comercializado en gran escala en el siglo XIX. El guano es el resultado del depósito de excremento de aves marinas que impregnaban restos óseos de aves y peces y se acumulaba en pequeñas islas, como las islas Chincha de Perú. La noticia de la existencia de estos depósitos fue llevada a Europa por Alexander von Humboldt, el destacado naturalista alemán y desde 1838 fue importado por los ingleses a través del puerto de Liverpool, donde se vendía a razón de 12 libras esterlinas la tonelada.

La importancia del guano de estas islas fue tan grande que se ha caracterizado al período histórico de Perú entre 1845 y 1866 como *la era del guano*. El guano ya se exportaba desde antes de 1840 y entre ese año y 1880 se exportaron a EE.UU. y a Inglaterra 11 millones de toneladas.

Las islas de guano no son solo las peruanas. En 1856 EE.UU. aprobó la *Guano Islands Act* que autorizaba a cualquier ciudadano norteamericano a tomar posesión de islas guaneras que no estuvieran bajo jurisdicción de algún país. Por este mecanismo EE.UU. se apropió de alrededor de 100 islas, islotes y atolones en el Océano Pacífico y en el Mar Caribe, en algunas de las cuales por lo menos explotó el guano.

Queda claro que el guano, a pesar de su origen biológico no era un recurso renovable en la forma en que se lo explotó, usando en poco tiempo el guano producido por las aves a lo largo de muchos años o incluso siglos.

En la historia de Perú los años de la segunda mitad del siglo XIX fueron muy turbulentos. Entre 1856 y 1858 estalló una guerra civil; entre 1858 y 1860 tuvo lugar la primera guerra entre Perú y Ecuador;

en 1865 hubo otra guerra civil; en 1866 tuvo lugar la guerra de los países costeros occidentales de América del Sur: Chile, Perú, Bolivia y Ecuador contra España; entre 1879 y 1884 Chile entro en guerra contra Perú y Bolivia, en un conflicto que redefinió la zona costera en favor de Chile. Perú perdió la provincia de Tarapacá y Bolivia perdió Antofagasta y la salida al mar, tal como se ve en la Figura 83.



*Figura 83. A la izquierda, mapa político de la costa pacífica de América del Sur antes de la guerra de Chile contra Perú y Bolivia; a la derecha, el mismo mapa, después de la guerra. Fuente: <https://cienciadebolsillo.com/historia/la-guerra-del-compuesto-g-primer-parte/gmx-niv30-con346.htm>.*

Los fertilizantes tuvieron un papel protagónico en esa época. Se ha mencionado como una de las varias causas de la guerra con España el control de las exportaciones de guano. Pero la más significativa guerra de Perú y Bolivia con Chile estuvo íntimamente ligada con el fertilizante que iba a sustituir al guano: el salitre.

### ***El salitre***

*La Puna, metal y cielo,  
es suma de cielo y sal,*

*moliendo en el viento blanco  
el esqueleto del mar*

Jaime Dávalos

*Salitre, harina de luna llena  
Cereal de la pampa calcinada  
Espuma de las ásperas arenas  
Jazminero de flores enterradas  
Polvo de estrellas hundido en tierra oscura  
Nieve de soledades abrasadas  
Cuchillo de nevada empomadura  
Rosa blanca de sangre salpicada*

Pablo Neruda

El salitre es una mezcla de nitratos de potasio y de sodio que se presenta en superficie, mezclado con yeso, sal común, arena y otras sustancias en lo que se llama *caliche*. El caliche existe en grandes extensiones de la zona que generó la disputa entre Chile y Bolivia aliada con Perú, en Tarapacá y en Antofagasta. Antes de la guerra, el salitre de Tarapacá era explotado por el gobierno peruano, dosificando su explotación con las del guano de las islas. En la región boliviana de Antofagasta el salitre era explotado por compañías chilenas asociadas a capitales británicos. Cuando el gobierno boliviano intentó subir los impuestos a las empresas que explotaban el caliche, Chile reaccionó en defensa de las empresas de esa nacionalidad. El resultado es bien conocido, como se muestra en la Figura 84.

El salitre es una excelente fuente de nitrógeno, con lo cual se usó extensamente como fertilizante. Es también un importante agente oxidante, y el nitrato de potasio se usa en la fabricación de pólvora. Es sin duda un producto mineral, aunque en su génesis es probable que hayan intervenido bacterias fija-

doras de nitrógeno atmosférico, o bacterias nitrificantes capaces de oxidar compuestos amoniacales procedentes de los excrementos de animales marinos como los que dieron origen al guano.

El caliche fue usado por los incas como abono, y al llegar los españoles también ellos aprendieron a usarlo, aunque apreciaban más la posibilidad de usarlo para fabricar explosivos para las explotaciones mineras.

La explotación del salitre de Tarapacá y Atacama comenzó temprano en el siglo XIX, pero de una forma extremadamente artesanal. Desde 1885 y hasta 1930 la explotación del salitre ahora chileno fue intensiva y fue la fuente de riqueza más importante de Chile. Esa explotación por supuesto tuvo sus luces y sus sombras, y su historia puede aun hoy revivirse visitando las *oficinas salitreras*, como la de Humberstone, declarada Monumento Histórico por el gobierno de Chile en 1970 y Patrimonio Mundial de la Humanidad por UNESCO en 2005.

En su período de esplendor las oficinas eran verdaderos enclaves autosuficientes, donde vivían todos los que trabajaban allí, tenía una iglesia, un almacén de ramos generales que usualmente aceptaba solo la moneda de la oficina.

El proceso productivo era sencillo, una adaptación que hizo el químico británico James Thomas Humberstone del llamado proceso Shanks. Básicamente, el proceso consistía en una lixiviación en caliente del caliche que contenía 15% o más de nitratos, en unos recipientes llamados *cachuchos* que eran calentados a 105°C con vapor que circulaba por serpentines. El líquido era después llevado a una planta de evaporación solar. Claro que previamente había que extraer el caliche de su yacimiento, normalmente dinamitando la costra de caliche, y después había que transportar y triturar el material extraído. El proceso requería calor, que se obtenía quemando leña, lo que impactó en la población de árboles (tamarugos) típicos de la región llamada Pampa del Tamarugal.

Con este proceso se exportaron cantidades crecientes de salitre, desde unas 300.000 toneladas en 1878 hasta multiplicar por diez esa cantidad alrededor de 1920. Más tarde, cuando ya el proceso

Haber-Bosch descrito más abajo había desplazado largamente al salitre, se desarrolló un proceso de lixiviación en frío, con la esperanza de volver más competitiva la explotación del caliche.

Las condiciones laborales en las oficinas eran muy malas. Dado que los salarios se pagaban en fichas de la compañía, eso significaba que en esencia los obreros trabajaban por casa y comida, en condiciones muy duras. El descontento condujo a una huelga general a comienzos de diciembre de 1907, y los obreros marcharon hacia Iquique para hacer sus reclamos. Con los días, las columnas de obreros fueron en aumento y el intendente subrogante de Iquique les ofreció que se alojaran en la Escuela Domingo Santa María mientras se entablaban negociaciones. Las negociaciones no condujeron a ningún resultado, y con la llegada constante de nuevos huelguistas se calcula que se concentraron por lo menos 8.000 personas en la escuela, entre trabajadores, mujeres y niños. Por su parte el gobierno envió tropas, y llegaron más de 300 efectivos, entre soldados y marinos. El 21 de diciembre de 1907 se desató la tragedia. Ante la negativa de los manifestantes a abandonar la escuela, las tropas abrieron fuego indiscriminado. La cifra oficial de muertos fue de unos 200, pero los historiadores la hacen subir por un factor 10. Los reclamos laborales fueron desechados, y hubo que esperar muchos años para que mejoraran las condiciones de trabajo. El conjunto folclórico Quilapayún dedicó a la matanza su conocida *Cantata de Santa María de Iquique*.

### ***El aire como fuente de nitrógeno: fijación abiótica***

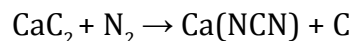
Así como la posesión de los yacimientos de salitre desencadenó una guerra, otra guerra impulsó el desarrollo de procedimientos para obtener un sustituto del salitre a partir del nitrógeno del aire. En definitiva, el nitrato de potasio es un elemento vital para fabricar municiones y explosivos, y a comienzos del siglo XX, antes de la Primera Guerra Mundial, Alemania no tenía acceso ni al salitre chileno ni a su alternativa, los depósitos de nitrato en la India. De allí que la carrera por usar el nitrógeno del aire para obtener compuestos nitrogenados fuera vital para Alemania.

A fines del siglo XIX y comienzos del siglo XX, los químicos alemanes intentaron reemplazar la sutileza de las reacciones bioquímicas de la fijación biológica del nitrógeno por la fuerza bruta, que para

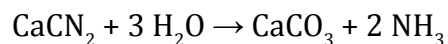
los químicos es el calor (o la energía). A altas temperaturas es más fácil romper la triple ligadura que une los dos átomos de nitrógeno en las moléculas  $N_2$ .

Para los esfuerzos de preparación bélica, la sustancia buscada era el nitrato de potasio. El primer proceso de fijación directa del  $N_2$  atmosférico para producir nitrato fue desarrollado en Noruega por Kristian Birkeland y Sam Eyde en 1903. Para ello usaron la descarga de arcos eléctricos que lograban combinar el nitrógeno con el oxígeno del aire, generando óxidos de nitrógeno que después era fácil convertir en nitratos.<sup>47</sup> Ese proceso tenía la fuerte desventaja de consumir mucha energía.

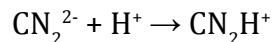
Los primeros compuestos que se demostraron capaces de fijar el  $N_2$  atmosférico fueron los carburos de los elementos alcalino-térreos, como el calcio. Efectivamente, el carburo de calcio,  $CaC_2$  a temperaturas superiores a los  $1000^\circ C$  lo fija formando cianamida cálcica,  $CaCN_2$ :



La cianamida cálcica en contacto con agua libera amoníaco:



Esta reacción procede en varias etapas. En los suelos, y en función del pH de los mismos, la disolución de la sal cálcica va seguida por la protonación del dianión  $CN_2^{2-}$ :



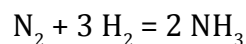
En etapas posteriores la cianamida se transforma en urea  $OC(NH_2)_2$  y en amoníaco, que son los fertilizantes. La cianamida sin transformar puede en cambio actuar como herbicida y desmalezadora.

El proceso de fabricación de cianamida cálcica fue desarrollado por dos químicos alemanes, Adolph Frank y Nikodem Caro cuando finalizaba el siglo XIX y se usó para preparar fertilizantes artificiales; eso marcó el comienzo del fin del salitre chileno. La cianamida cálcica se usa aun hoy como fertilizan-

47 Se recordará que el Capítulo 6 describió que esa reacción se produce también en las condiciones drásticas de la combustión de gasolina en los motores de combustión interna.

te con ciertas advertencias sobre sus posibles efectos sobre la salud de los trabajadores, de la gente en general y sobre su ecotoxicidad, efectos vinculados esencialmente con la sustancia intermedia en su descomposición, la cianamida  $\text{CN}_2\text{H}_2$ .

En la primera década del siglo XX, el químico alemán Fritz haber desarrolló un método alternativo para fijar nitrógeno del aire. En 1909 demostró su proceso a escala de laboratorio. Para ello hizo circular hidrógeno y nitrógeno a través de un catalizador de hierro pulverizado a altas temperaturas y presiones ( $430^\circ\text{C}$  y 200 atmósferas). La ecuación química que describe el proceso es engañosamente sencilla:



Por un principio básico de la Química, esta reacción se desplaza hacia la derecha si aumenta la presión, ya que el volumen disminuye; por ese motivo conviene usar presiones elevadas. La reacción es exotérmica y por el mismo principio básico el calentamiento desplaza el equilibrio hacia la izquierda, desfavoreciendo la formación de amoníaco. Sin embargo, la velocidad con que ocurre la fijación de nitrógeno es muy lenta a bajas temperaturas. El compromiso lleva entonces a usar temperaturas razonablemente elevadas en presencia de catalizadores que ayuden a romper la triple unión del  $\text{N}_2$ .

Desde la obtención en el laboratorio en 1909 hasta su producción a escala industrial pasaron cuatro años, lo que no es demasiado tiempo para este tipo de desarrollos. Empujado por las urgencias alemanas, Carl Bosch de la firma BASF diseñó el proceso industrial en 1910 y en 1913 comenzó a operar la planta de producción industrial.

El proceso Haber-Bosch se sigue usando en la actualidad, con catalizadores mejorados y condiciones de operación optimizadas. El hidrógeno requerido se obtiene a partir del metano, como se discutió en el Capítulo 2.

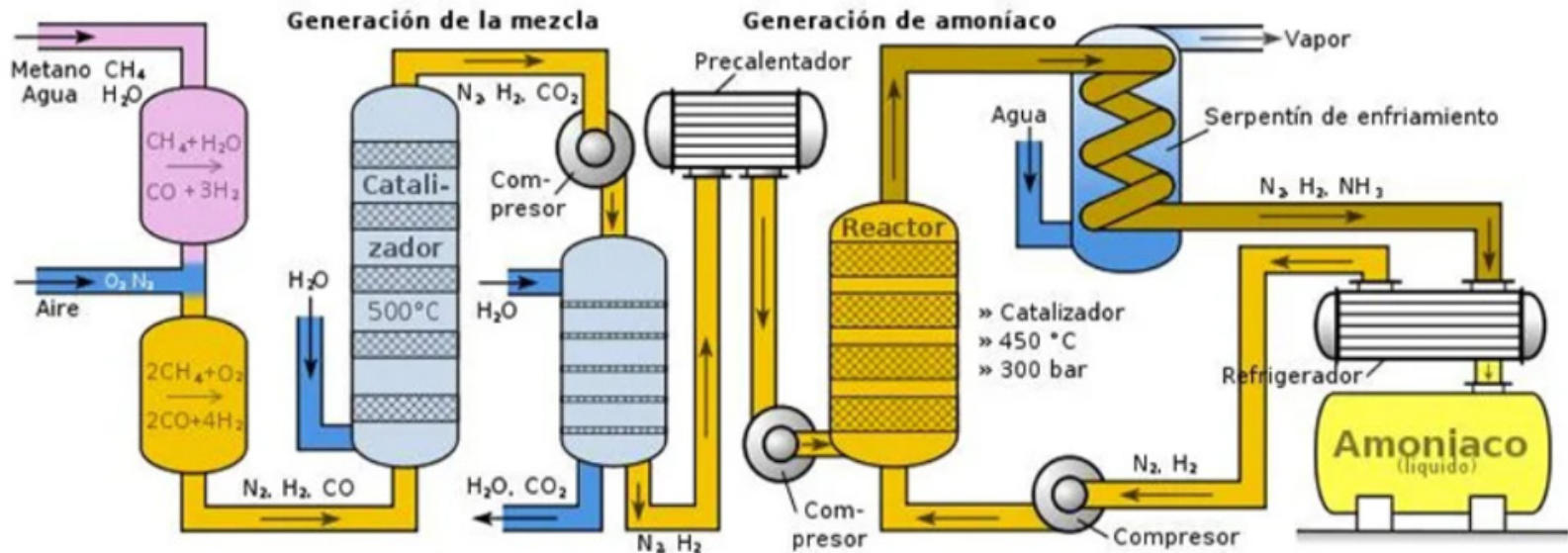
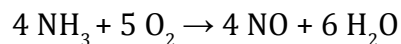
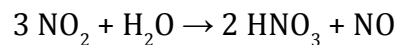
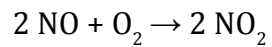


Figura 84. Esquema del proceso Haber Bosch. Fuente: TECPA, <https://www.tecpa.es/proceso-haber-bosch/>

Los fertilizantes fabricados mediante el proceso Haber Bosch dan cuenta de una elevada fracción de todos los alimentos producidos a escala mundial.

En 1909, Wilhelm Ostwald, un científico nacido en la actual Letonia, patentó un proceso para oxidar el amoníaco, coincidiendo con el momento en que Haber lo obtenía a partir del nitrógeno del aire. El proceso de Ostwald se puede describir por tres reacciones sucesivas: la oxidación de amoníaco a monóxido de nitrógeno a altas temperaturas y en presencia de un catalizador; la oxidación del monóxido a dióxido de nitrógeno, y la reacción de éste con agua: De esa manera obtenía los nitratos necesarios para fabricar pólvora y explosivos.



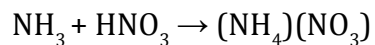


Ostwald, Haber y Bosch recibieron el premio Nobel en 1909, 1918 y 1931 respectivamente.



*Figura 85. Wilhelm Ostwald (izquierda), Fritz Haber (centro) y Carl Bosch (derecha). Fuente: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/>*

Los fertilizantes nitrogenados artificiales usados en la actualidad derivan todos del amoníaco; las sales de amonio se obtienen por reacción del amoníaco con un ácido; en particular el nitrato de amonio se obtiene por reacción del amoníaco con el ácido nítrico preparado por el proceso de Ostwald:



El nitrato de amonio es un excelente fertilizante. Wikipedia indica que en 2021 se produjeron en el mundo cerca de 17 millones de toneladas.

La evolución de los fertilizantes muestra pues que originariamente se usaban sustancias de origen biológico, para pasar después a usar minerales (como el nitrógeno de Chile), y finalmente estos fueron sustituidos por sustancias sintéticas.

## Cuadro

### La explosión de nitrato de amonio en el puerto de Texas City

El nitrato de amonio no solo es un fertilizante; es también un explosivo, ya que contiene en su molécula el anión nitrato que es un oxidante y el catión amonio que es un reductor. Por ese motivo se descompone al calentarse de la siguiente forma:



La descomposición puede ocurrir en forma explosiva, si la presión y la temperatura son suficientemente altas. Eso fue lo que ocurrió en 1947 en el barco de bandera francesa *Grandcamp* amarrado al puerto de Texas City, en la bahía de Galveston, en el Golfo de México.

El barco había cargado más de 2.000 toneladas de nitrato de amonio para transportarlo a Francia donde sería usado como fertilizante.

El cargamento también incluía, entre otras cosas, algodón y un despacho de cordeles. Por algún motivo desconocido se declaró un pequeño incendio en el cargamento que no pudo ser sofocado por los tripulantes. El capitán ordenó sellar la bodega y llenarla con vapor de agua, con lo que la presión aumentó, pero el fuego no se extinguió; finalmente saltaron los sellos y comenzaron a escapar óxidos de nitrógeno gaseosos. Llegó una brigada de bomberos, pero ya la tragedia era inevitable. Cuando ocurrió la explosión, todos los tripulantes y bomberos a bordo murieron, y se produjo una destrucción masiva en 600 metros a la redonda. Volaron las anclas que pesaban toneladas a distancias grandes.

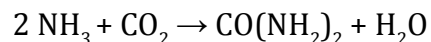
Otro barco cercano, el *High Flyer* que cargaba unas 800 toneladas de nitrato de amonio dio origen a una segunda explosión tan intensa como la primera, pero que ya encontró solo tierra prácticamente arrasada.



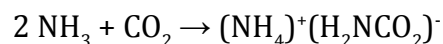
*Figura 86. Dos personas en un pequeño bote buscan cadáveres en medio de los restos dejados por la explosión en el puerto. Fuente: The Portal of Texas History, <https://texashistory.unt.edu/ark:/67531/metaph11780/>*

El saldo en vidas humanas fue 568 muertos y 115 desaparecidos. Los daños materiales incluyeron la destrucción del puerto, edificios, vehículos por una suma que en valores de 2023 superan los mil millones de dólares. Es considerado el desastre industrial más severo de la historia de EE.UU.

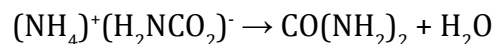
A partir del amoníaco también se obtiene la urea, por reacción con dióxido de carbono:



La urea representa aproximadamente el 50% de los fertilizantes nitrogenados usados en la actualidad. El proceso de fabricación es el de Bosch-Neiser, y ocurre en dos etapas. En una primera, que se lleva a cabo a unas 200 atmósferas de presión y cerca de 200°C, se produce el carbamato de amonio:



La segunda etapa es la deshidratación del carbamato, que produce la urea, en un proceso lento que también se lleva a cabo a altas temperaturas y presiones:



El proceso fue patentado por los inventores a nombre de la empresa alemana BASF en 1922. Posteriormente fue mejorado, especialmente para reciclar los reactivos no usados. Este proceso puede aprovechar el  $\text{CO}_2$  generado como subproducto en otros procesos, como el reformado de metano que discutimos en el Capítulo 2. En ese sentido se inscribe en las tecnologías CCUS (captura de carbono con uso y almacenamiento).

En Argentina existe una importante planta de producción de urea, Profertil, en el Polo Petroquímico de Ingeniero White, próximo a Bahía Blanca. Su capacidad es de 1,3 millones de toneladas de urea. Se trata de una planta integrada, que obtiene el amoníaco por el proceso Haber Bosch, y el hidrógeno para ese proceso a través de una planta de reformado de gas natural con vapor. Por la envergadura de actividad productiva agrícola en la Argentina, la producción de Profertil de urea granulada cubre solo el 60% de la demanda, y se importan cerca de 800.000 toneladas adicionales, provenientes de diversos países como Egipto y países del Golfo Pérsico, entre otros.

### ***El aire como fuente de nitrógeno: fijación biomimética***

Desde hace más de 40 años los químicos están buscando procesos que mimeticen la fijación biológica de nitrógeno, para disminuir el coste energético y el impacto ambiental del proceso Haber Bosch, que da cuenta de más del 1% del consumo global de energía y representa un 3% de las emisiones de  $\text{CO}_2$ . Prácticamente todo el amoníaco en la actualidad proviene del proceso Haber-Bosch, pero se están buscando alternativas que se parezcan más a la fijación biológica de nitrógeno. Se conoce una cantidad de complejos metálicos capaces de fijar el nitrógeno. Uno de ellos es el catión  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ . Si se hace burbujear nitrógeno en una solución del cloruro de este catión, se forma  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ . Sin embargo, no ha resultado trivial realizar eficientemente la etapa siguiente, que es la transformación en amoníaco del nitrógeno ligado, aunque ha habido muchos logros a nivel de laboratorio. Estos intentos se inscriben en la tendencia a buscar procesos biomiméticos, con sistemas enzimáticos artifi-

ciales, que funcionen a temperatura ambiente. Un ejemplo más o menos reciente apunta a la fijación de nitrógeno usando hidrógeno proveniente de la descomposición del agua (que se puede lograr con energías renovables) y bacterias que contienen la enzima  $N_2$  nitrogenasa.

El agregado de nitrógeno inorgánico a los suelos no está libre de inconvenientes. En particular se podido demostrar que este agregado tiene cierto efecto inhibitor de la fijación simbiótica natural que ocurre en las raíces de las leguminosas.

### ***Los fosfatos***

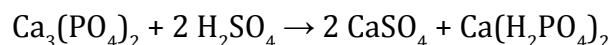
Ya se mencionó que el guano fue una importante fuente de fósforo en forma de fosfatos. En Gran Bretaña pronto descubrieron que las astillas de huesos generadas por las cuchillas de los carniceros tenían propiedades fertilizantes: los huesos de animales podían servir. Los huesos contienen más de un 60% de fosfatos básicos de calcio, unidos por una matriz proteica, el colágeno. Eso desató una “fiebre por los huesos”, con importaciones que llegaron a ser de 30.000 toneladas anuales, de Europa principalmente, pero también de otros países, incluso aparentemente desde Argentina. Pero para hacer el panorama más dantesco, también se usaban aparentemente huesos humanos; se dice que las osamentas de los campos de Waterloo donde Napoleón fuera derrotado definitivamente terminaron fertilizando los suelos ingleses.

Después le llegó el turno a los yacimientos de fósiles que existían en abundancia en el sudeste de Inglaterra. En estos yacimientos existen por un lado huesos fósiles (seudo coprolitos) y por el otro coprolitos, que no son otra cosa que excrementos fosilizados. El nombre más correcto para este material es nódulos de fosfato, pero en su comercialización siempre fue llamado coprolito.

En 1842 un agricultor, John Bennet Lawes, patentó lo que llamó *superfosfato*, que era el resultado de disolver esos restos fósiles en ácido sulfúrico. De esa manera obtuvo un fertilizante químico soluble en agua, tal vez el primer fertilizante químico de la historia. Los coprolitos y el superfosfato derivado de ellos representaron el grueso de los fertilizantes usados en Inglaterra hasta aproximadamente 1880. En esa fecha su demanda cayó drásticamente, fundamentalmente por la sanción de la *Free*

*Trade Act* que permitió la importación de carne y trigo más baratos desde Argentina. La industria ya no se recuperaría; eventualmente Inglaterra comenzó a importar fosfatos y estos tomaron dominio del mercado de fertilizantes.

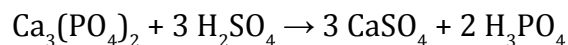
El superfosfato patentado por Lawes en 1842 o sus variantes constituyen el principal fertilizante de fósforo de la actualidad. Se fabrica tratando minerales de fósforo (fosfato de calcio) ya sea con ácido sulfúrico o con ácido fosfórico. El primer proceso da origen al *superfosfato simple*, y el segundo al *superfosfato triple*. En forma simplificada:



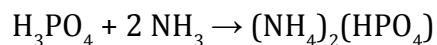
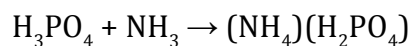
En otras palabras, a partir de la misma cantidad de mineral, se genera el triple de fosfato soluble por el segundo proceso en comparación con el primero.

Los minerales de fósforo, conocidos técnicamente como rocas fosfóricas son apatitas. Las apatitas no son simples fosfatos de calcio, sino que responden a la fórmula general  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ , donde X puede ser OH, (apatita o hidroxiapatita), flúor (fluoroapatita) o cloro (cloroapatita). Por ese motivo las ecuaciones anteriores están simplificadas.

Las rocas fosfóricas son también la materia prima de uno de los principales métodos de obtención de ácido fosfórico, por tratamiento con ácido sulfúrico:



Este ácido fosfórico es a su vez la materia prima para preparar otros fertilizantes muy usados: los fosfatos mono- y di-amónicos, resultantes de la neutralización del ácido con amoníaco:



La producción mundial de rocas fosfóricas en 2023 fue de 220 millones de toneladas métricas; los principales productores fueron China y Marruecos. El 90% o más se dedicó a la producción de fertilizantes.

De cualquier manera, todavía se siguen usando fuentes naturales de fósforo: harina de huesos, harina de pescado, y compost. Más aun, en Corea del Norte se exige a los ciudadanos la contribución de una cuota anual... de sus excrementos. En efecto, deben llevar a granjas en carretillas o bolsas el compost obtenido con sus propios excrementos, so penas varias. La razón es la escasez crítica de fertilizantes importados y las consecuencias no son menores para la salud humana, como epidemias de parasitosis causadas por parásitos presentes en los excrementos que van a parar a los cultivos y vuelven a ser ingeridos.

## **Impacto ambiental de los fertilizantes**

### ***Eutrofización***

El principal problema a nivel local o regional es la eutrofización de aguas. Un sistema de aguas quietas o de circulación lenta como un lago, si es ecológicamente saludable contiene organismos productores primarios, que con absorción de luz fijan el dióxido de carbono del aire y liberan oxígeno. También contiene organismos consumidores que consumen la biomasa proveniente de productores primarios y el oxígeno disuelto generado por éstos. Productores y consumidores alcanzan una condición de equilibrio o estado estacionario. Esa condición puede romperse si ingresa al sistema una gran cantidad de fertilizantes con las escorrentías que alimentan al lago, o incluso por depósitos desde la atmósfera. Los fertilizantes químicos son solubles en agua y por lo tanto son arrastrados desde los sembradíos hacia los lagos y lagunas.

La llegada de los fertilizantes promueve la actividad de los productores primarios en la capa superficial, generando grandes poblaciones de algas y cianobacterias.<sup>48</sup> Esos florecimientos algales pueden ser muy rápidos en la superficie de las aguas, con lo cual impiden el paso de la luz y la zona fótica con actividad de productores primarios disminuye o incluso desaparece. Las aguas se pueden entonces volver anóxicas, o por lo menos hipóxicas por el consumo del oxígeno disuelto en la oxidación de la

48 Las cianobacterias son bacterias procariotas que se solían describir como algas.

biomasa y la actividad de organismos consumidores. En definitiva, el proceso produce un fuerte aumento de la biomasa, y una fuerte disminución de la biodiversidad. La falta de oxígeno conduce a fenómenos de putrefacción anaeróbica. Las floraciones algales de cianobacterias pueden además producir toxinas que se incorporan a la cadena trófica, como ocurre en las mareas rojas (en este caso estamos hablando de aguas de mar).

### ***Emisiones de gases de efecto invernadero***

A nivel global, el uso de enormes cantidades de fertilizantes es responsable de importantes contribuciones a las emisiones de gases de efecto invernadero:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$ . Se ha estimado que la producción de fertilizantes consume el 1,2% del total de la energía generada, y también que es responsable del 2,3% del total de las emisiones de gases de efecto invernadero.

La fabricación de amoníaco produce  $\text{CO}_2$  proveniente del metano empleado como combustible y como materia prima para la producción del hidrógeno usado el proceso Haber Bosch. La fabricación del ácido nítrico para obtener los nitratos por su parte produce  $\text{N}_2\text{O}$ , que es gas cuyo potencial global de calentamiento (GWP por su nombre en inglés) es 310 veces mayor que el del dióxido de carbono, por lo que pequeñas cantidades tienen un efecto importante. La síntesis de la urea a su vez genera tanto dióxido de carbono como  $\text{N}_2\text{O}$ .

En el caso de la producción de fertilizantes fosfatados, se emite dióxido de carbono, esencialmente en la quema de los combustibles usados en las distintas etapas de la producción.

### **Los otros agroquímicos: insecticidas**

Se puede llamar “plaguicidas” o “pesticidas”<sup>49</sup> a los productos químicos usados en el agro que no son fertilizantes si se acepta que el nombre es adecuado para cubrir también a los herbicidas (desmalezadores) y exfoliantes que representan el 50% del total de plaguicidas consumidos. Los otros plaguicidas son insecticidas (18%), y fungicidas, bactericidas, reguladores del crecimiento, etc. (32%).

49 En rigor, plaga y peste no son sinónimos. Una plaga es la proliferación masiva de organismos (insectos, roedores, hongos, plantas, etc.) que causa daño económico, ecológico o sanitario. En cambio, una peste es una enfermedad infecciosa grave y de rápida propagación, como la peste bubónica. Pero en inglés los significados se intercambian (aproximadamente) y pest es algo parecido a plaga, mientras que plague tiene un significado similar a peste. Por eso pesticide debería traducirse como plaguicida, pero en la práctica se lo traduce como pesticida, y el uso de este término como sinónimo de plaguicida se ha extendido.

Estos productos también han sido llamados “biocidas”, cuando se desea enfatizar su potencial para extirpar la vida de todo tipo de especies y no solo de plagas o pestes. Este libro busca bosquejar la historia de la fabricación de estas sustancias y la historia de su impacto ambiental. Busca así dar herramientas para la toma de posición personal de cada lector sobre las ventajas y los riesgos de su uso.

Los usos de los plaguicidas exceden el marco de la actividad agropecuaria, aunque estas dan cuenta del uso del 85% de los plaguicidas fabricados en la actualidad. Otro 10% se usa para combatir insectos portadores de enfermedades que afectan a los seres humanos, y también para ahuyentarlos. El resto se usa en la industria y en diversas actividades. Si bien el interés de este capítulo se centra en las actividades agropecuarias, será difícil ignorar a los plaguicidas usados para proteger la salud humana y habrá varias digresiones hacia ese tema.

El uso de sustancias para proteger cultivos de plagas es una práctica muy antigua. Hace milenios era costumbre cultivar vegetales en forma conjunta con plantas venenosas, para que éstas protegieran el cultivo de los insectos. Después comenzó el uso del azufre como plaguicida. Ulises lo usa en La Odissea, Libro XXII para librar al palacio de insectos:

*Euricreia, la enfermera real, obedeció, y trajo azufre y prendió un fuego. Entonces Odiseo purgó a fondo la sala, el jardín y todo el palacio.*

*(Traducción propia de la versión inglesa de A.S. Kline en Poetry in translation).*

El azufre al quemarse genera vapores de dióxido de azufre (ver Capítulo 3), que es el que actúa como insecticida. La gente, mejor que esté lejos.

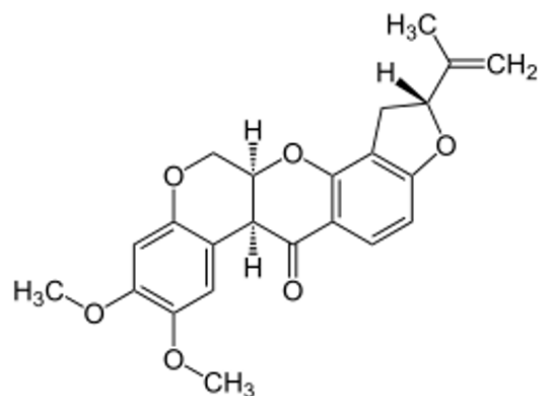
En el siglo I Plinio el Viejo decía:

*[para] pestes que producen deterioro algunos untan los troncos de los árboles con la hiel [bilis] de un lagarto verde, pero como protección contra orugas [larvas de insectos] ellos dicen que una mujer que recién empieza su período mensual debe caminar alrededor de cada uno de los árboles descalza y con su faja suelta.<sup>50</sup>*

50 Traducción libre desde Natural History, Loeb Classical Library translation, Book XXX, p. 185) Loeb Classical Library

La historia antigua da testimonios de muchas sustancias naturales que se usaron para ahuyentar insectos y proteger plantas y árboles, como derivados del tabaco y del piretro. También se recurría a sustancias minerales, como el sulfato de cobre y el sulfato ferroso, e incluso compuestos de arsénico. El caldo bordelés, originario de Burdeos alrededor de 1880, es una mezcla de sulfato de cobre, cal y agua que se usó durante mucho tiempo –se usa todavía– para prevenir infecciones con hongos. Otro ejemplo es la costumbre tradicional de pintar con cal los troncos de los árboles, costumbre en uso hasta mediados del siglo XX.

En tiempos más recientes también se usaron productos naturales como insecticidas. Un ejemplo es la rotenona, una isoflavona que se obtiene de una leguminosa del sudeste asiático, la *derris elíptica*.



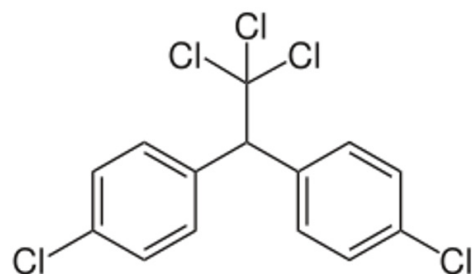
*Figura 87. Estructura molecular de la rotenona. Fuente: Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Rotenone>*

Este compuesto es usado aun en la actualidad para controlar poblaciones de peces, ya que ataca a todos los organismos con branquias. Sin embargo, en el pasado, ya bien entrado el siglo XX se usó también como insecticidas para controlar orugas.

Pero la gran revolución fue la de los plaguicidas orgánicos sintéticos, que irrumpieron con fuerza durante y después de la Segunda Guerra Mundial. Los plaguicidas sintéticos se volvieron una realidad como fruto del desarrollo de la Química Orgánica en el siglo XIX.

Elaboremos este tema, ya bosquejado en el Capítulo 6. En medio de fuertes debates intelectuales sobre cuestiones químicas se desarrollaron tanto la síntesis orgánica como el análisis de los compuestos orgánicos. Los químicos descubrieron que las moléculas no solo representaban cuantos átomos de cada tipo las constituyen, sino que son entidades que tienen estructuras y formas bien definidas. Es así que se descubrió que pueden existir moléculas distintas aun cuando su composición atómica sea la misma, fruto de la diferente distribución espacial de los átomos en cada molécula. Kekulé postuló el hexágono para la molécula de benceno, y se descubrieron los isómeros de diversas moléculas, en línea con las nuevas ideas acerca de las moléculas.

Ese desarrollo de la síntesis orgánica se volvió posible por la disponibilidad de una variedad de compuestos provenientes del gas natural y del petróleo que se usaban como materia prima. Tomemos como ejemplo el DDT, uno de los primeros plaguicidas sintéticos. Su síntesis se volvió posible porque se lo obtuvo por reacción de dos sustancias orgánicas fácilmente disponibles: el cloral o tricloroacetaldehído  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{H}$  y el clorobenceno  $\text{ClC}_6\text{H}_5$ . A su vez estas dos sustancias se sintetizaban bajo condiciones adecuadas por acción del cloro  $\text{Cl}_2$  sobre dos compuestos muy bien conocidos: el acetaldehído  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{H}$  y el benceno  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Por su parte el acetaldehído se obtenía por hidratación catalítica del acetileno que a su vez se obtenía a partir de gas natural o petróleo; el benceno también se extraía del petróleo. Es así que Othmar Zeidler sintetizó el DDT en 1874 en Austria. Sin embargo, pasaría mucho tiempo hasta que se descubrieran sus propiedades insecticidas.

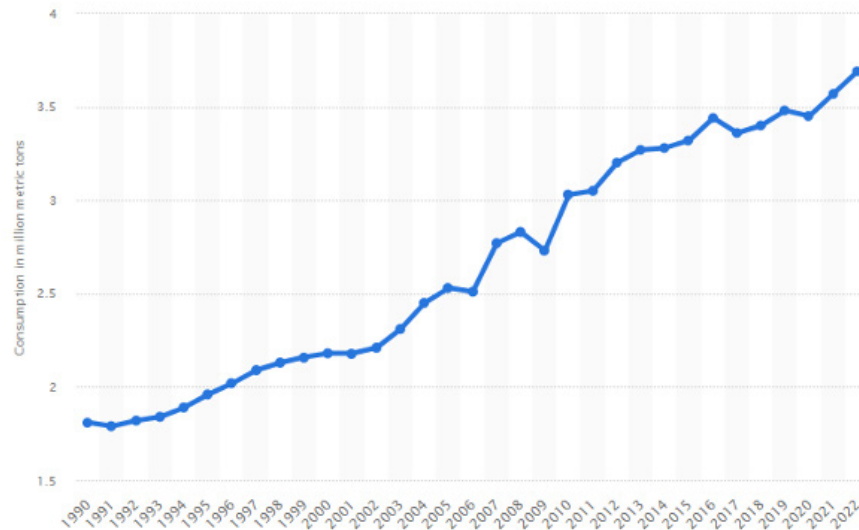


*Figura 88. Fórmula química del DDT*

Ya adelantamos algo sobre la historia ambiental del DDT, y volveremos sobre el tema más adelante.

Los primeros plaguicidas sintetizados fueron insecticidas: compuestos organoclorados, como el DDT. A estos los siguieron los compuestos organofosforados como el paratión y luego los carbamatos y los piretroides.

La magnitud de la industria de los plaguicidas en la actualidad es muy grande. La Figura 89 muestra el consumo para usos en agricultura entre 1990 y 2022 según un informe del Departamento de Investigación de Statista, En 2022 se alcanzó el nivel de 3,69 millones de toneladas métricas, por un valor que ronda los 18.000 millones de dólares estadounidenses.



*Figura 89. Consumo de plaguicidas por la actividad agrícola entre 1990 y 2022 en toneladas métricas. Fuente: Statista, <https://www.statista.com/statistics/1263077/global-pesticide-agricultural-use/>*

### ***Insecticidas organoclorados***

Estos plaguicidas se usaron extensamente a partir de la segunda guerra mundial. La primera sustancia de este grupo fue el DDT. El descubrimiento del poder insecticida de este compuesto organoclorado llevó a la síntesis y producción de muchos otros.

Sin embargo, pronto se descubrieron ciertas características de estos compuestos que los tornaban peligrosos, en particular su persistencia en el ambiente por falta de mecanismos de biodegradación,

y su solubilidad en grasas. Su bioacumulación en la cadena trófica y su inherente toxicidad encendió las alarmas que desembocaron en la firma en 2001 del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y en 2004 del Convenio de Róterdam sobre comercio transfronterizo de sustancias peligrosas.

La primera docena de compuestos incluidos en las prohibiciones o restricciones del Convenio de Estocolmo (la *docena sucia*) eran todos compuestos organoclorados, y nueve de ellos eran usados como insecticidas en actividades agropecuarias y para combatir vectores transmisores de enfermedades, como los mosquitos anofeles. De los compuestos mostrados en la Figura 90 solo los bifenilos policlorados (PCB), las dioxinas y furanos no eran agroquímicos.<sup>51</sup>

51 La formación accidental de una dioxina y su liberación al ambiente en una planta química en Seveso, próximo a Milán, en Italia en 1976 fue un desastre de magnitud, con la mayor exposición de seres humanos a esa sustancia extremadamente tóxica.

## Cuadro

### Los Convenios de Estocolmo y de Róterdam

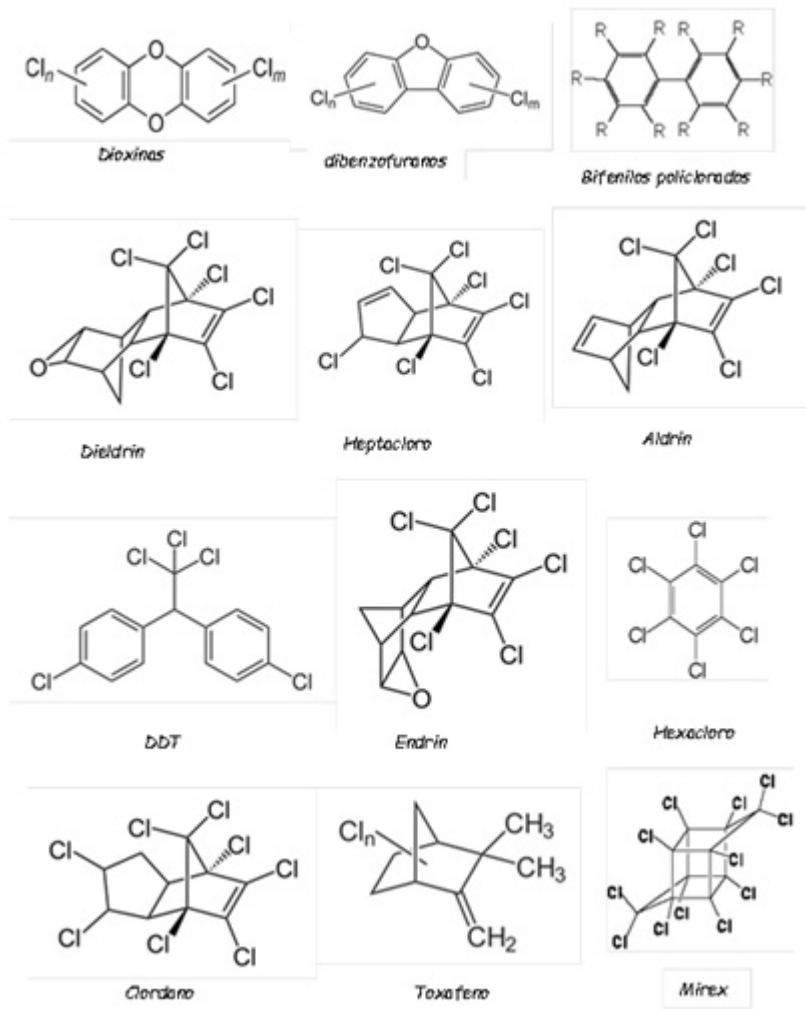
Los dos tratados internacionales se complementan para regular la producción, el uso y el transporte internacional de productos químicos peligrosos. Se comparan a continuación los objetivos y los enfoques de ambos convenios.

|                 | <i>Convenio de Estocolmo (2001)</i>   | <i>Convenio de Róterdam (2004)</i>   |
|-----------------|---|--|
| <b>Objetivo</b> | Proteger la salud humana y el ambiente frente a contaminantes orgánicos persistentes (COPs), reduciendo y eliminando su producción, uso y liberación. | Promover la responsabilidad compartida y el intercambio de información en el comercio internacional de ciertos productos químicos peligrosos y plaguicidas, mediante el procedimiento de Consentimiento Fundamentado (o Informado) Previo (PIC). |
| <b>Enfoque</b>  | Eliminación o restricción de sustancias específicas por su persistencia, bioacumulación y toxicidad.  | Regulación del comercio y flujo transfronterizo de sustancias peligrosas, asegurando que los países importadores den su consentimiento informado antes de recibir las.   |

El Convenio de Estocolmo provee tres listados de COPs en sus anexos A (eliminación), B (restricción) y C (reducción de liberaciones no intencionales).

El Convenio de Róterdam provee un listado de productos químicos que incluye plaguicidas pero no se agota en ellos, sujetos a procedimiento de consentimiento informado (PIC) en su transporte transfronterizo. Muchos COPs de Estocolmo también están en la lista PIC de Róterdam.

El Convenio de Estocolmo se enfoca en prohibir o restringir el uso interno y la producción de ciertas sustancias, mientras que el de Róterdam regula que, incluso si todavía son legales en algún país, no se exporten sin el consentimiento informado del receptor.



*Figura 90. La docena sucia del Convenio de Estocolmo*

En la actualidad, los Anexos del Convenio de Estocolmo incluyen unas 40 sustancias que son compuestos químicos o grupos de compuestos químicos. La Tabla siguiente muestra el listado actual completo; se ha indicado en rojo a los plaguicidas, Estos son mayoría en el Anexo A, que incluye a las sustancias que deben ser eliminadas, salvo excepciones puntuales bien definidas. El Anexo B establece restricciones severas a la producción y uso, pero se los permite en situaciones bien definidas. El Anexo C incluye sustancias que no son fabricadas a propósito, sino productos indeseados de procesos diversos, y cuya incorporación al ambiente debe minimizarse en todo lo posible.

| <b>Tabla. Listado de los tres anexos de la Convención de Estocolmo</b>            |  |  |
|---|--|--|
| <b>Anexo A (Eliminación)</b>  |  |  |
| <u>Aldrin</u>   | <u>Clordano</u>                              | <u>Clordecona</u>  |
| <u>Clorpirifos</u>  | Decabromodifenil éter                        | Declorano Plus   |
| <u>Dicofol</u>  | <u>Dieldrin</u>                              | <u>Endrin</u>  |
| <u>Heptacloro</u>   | Hexabromobifenilo                            | Hexabromociclododecano (HBCDD)                                       |
| Hexabromodifenil éter y heptabromodifenil éter                                    | <u>Hexaclorobenceno (HCB)</u>                | Hexaclorobutadieno   |
| <u>Alfa hexaclorociclohexano</u>  | <u>Beta hexaclorociclohexano</u>             | <u>Lindano</u>   |
| Ácidos perfluorocarboxílicos de cadena larga, sus sales y compuestos relacionados | Parafinas cloradas de cadena mediana (MCCPs) | <u>Metoxicloro</u>   |
| <u>Mirex</u>  | <u>Pentaclorobenceno</u>                     | <u>Pentaclorofenol y sus sales y ésteres</u>                         |
| Bifenilos policlorados (PCB)  | Naftalenos policlorados                      | Ácido perfluorooctanoico (PFOA), sus sales y compuestos relacionados |

|  |  |   |
|--|--|---|
| Ácido perfluorohexansulfónico (PFHxS), sus sales y compuestos relacionados | Parafinas cloradas de cadena corta (SCCPs) | <a href="#">Endosulfan técnico y sus isómeros relacionados</a>                |
| Tetrabromodifenileter y pentabromodifenileter                              | <a href="#">Toxafeno</a>                   | UV-328 ((2-(2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)-4,6-di- <i>tert</i> -pentilfenol)) |

### Anexo B (Restricción)

|                     |  |
|---------------------|--|
| <a href="#">DDT</a> | Ácido perfluorooctanosulfónico, sus sales y Fluoruro de perfluorooctanosulfonilo |
|---------------------|--|

### Anexo C (Producción no intencional)

| <a href="#">Hexaclorobenceno (HCB)</a> | <a href="#">Hexahlorobutadieno (HCBd)</a>       | <a href="#">Pentaclorobenceno</a>  | <a href="#">Bifenilos policlorados (PCB)</a> |
|--|---|------------------------------------|--|
|  | Dibenzo- <i>p</i> -dioxinas policloradas (PCDD) | Dibenzofuranos policlorados (PCDF) | Nafyalenos policlorados                      |

La materia prima esencial para fabricar muchos de estos plaguicidas es el hexaclorociclopentadieno, que se obtiene por cloración del pentadieno, en un proceso que genera octaclorociclopentano. En una reacción posterior este compuesto pierde dos moléculas de HCl y genera el producto buscado.

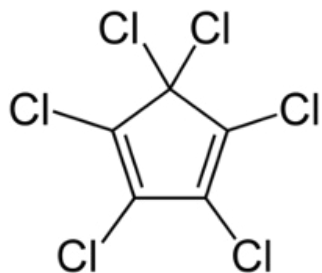


Figura 91. Hexaclorociclopentadieno

El aldrín, el dieldrín, el heptacloro, el clordano y el endrin se obtienen a partir de este compuesto mediante reacciones de Diels Alder. Esta reacción fue descubierta en 1928 por Otto Diels y Kurt Alder, dos químicos alemanes que por su descubrimiento fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en 1950. La reacción de Diels Alder es un sofisticado proceso de adición entre dos moléculas, una de las cuales por lo menos tiene dos enlaces dobles conjugados (el dieno, que en este caso es el hexaclorociclopentadieno), y la otra se puede adicionar a esos enlaces formando un compuesto cíclico. Dado que este dieno ya es cíclico, los plaguicidas obtenidos son bicíclicos. Estamos muy lejos de la química muy sencilla que usó Perkin para obtener su colorante malva.



*Figura 92. Otto Diels (izquierda) y Kurt Alder (derecha).  
Fuente: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry>*

El **aldrin** y el **dieldrin** (o la aldrina y la dieldrina) son dos compuestos organoclorados que se usaron como insecticidas entre 1950 y 1970 en cultivos como maíz, algodón y frutas cítricas. El aldrín se sintetizó haciendo reaccionar hexaclorociclopentadieno con ciclooctadieno en presencia de un catalizador de tipo ácido de Lewis (por ejemplo, cloruro de aluminio). El dieldrín es el producto de la oxidación atmosférica del aldrín. Después de 1970 continuaron usándose para combatir termitas.

Finalmente, en 1989 cesó totalmente su producción y uso. La acción del aldrín se produce a partir de su transformación previa a dieldrín, por oxidación en el ambiente o en los organismos. La sustancia tóxica es el dieldrín, que es un reconocido cancerígeno en animales.

Otro insecticida muy vinculado es el **heptacloro**, que se obtenía por cloración parcial del aldrín, por acción de  $\text{Cl}_2$  bajo irradiación con luz UV y calentando. De esa forma se introducía un séptimo átomo de cloro en la molécula. Hizo su aparición también en la década de 1950 en EE.UU. y se usó para control de insectos del suelo, especialmente termitas, hormigas, gusanos de raíz, larvas de escarabajos y otros coleópteros. A partir de la década de 1970 comenzó a prohibirse su uso. El heptacloro también se produce como subproducto en la síntesis del clordano, otro integrante de la docena sucia.

El **clordano**, como el aldrín se sintetizaba por una reacción de Diels Alder del hexaclorociclopentadieno, en este caso con ciclopentadieno. El clordano es en realidad una mezcla de dos isómeros, el trans- y el cis-clordano. Y el producto técnico tiene también cantidades importantes de subproductos, como el heptacloro ya mencionado. Se usó para el control de termitas, hormigas, gusanos blancos y cucarachas, y para tratar los suelos usados en cultivos de maíz, sorgo, algodón, papa y frutos cítricos. Caen claramente en la categoría de COP, ya que pervive en suelo durante años y es soluble en grasas.

Otro plaguicida muy relacionado es el **endrín**. En la Figura 91 se puede apreciar que el endrín es un isómero del dieldrín, que difiere en la posición del grupo epóxido  $\text{O}$ . Mientras que el dieldrín se forma por oxidación al aire del aldrín, el endrín requiere de la acción de otros oxidantes como peroxoácidos en presencia de catalizadores. El endrín es el más (eco)tóxico de los tres. Se usó para controlar ratones y topes y como insecticida para cultivos de maíz, algodón y arroz.

El **mirex** por su parte también se fabrica a partir de hexaclorociclopentadieno, por una reacción de dimerización. Se lo sintetizó en 1946 pero recién se usó como plaguicida (hormiguicida) diez años después. Su uso ilustró uno de los riesgos de los plaguicidas de amplio espectro: se lo quiso usar en EE.UU. para eliminar las hormigas coloradas importadas, aparentemente desde Australia, pero su blanco fueron todas las hormigas, incluso las que eran antagonistas naturales de la hormiga colorada, que terminó expandiéndose. Como todos los COPs, es muy estable en el ambiente, donde puede pervivir unos 10 años, y es soluble en lípidos.

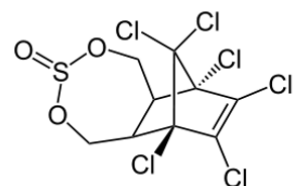
Otros plaguicidas incorporados a las prohibiciones del Convenio de Estocolmo son también sintetizados a partir del hexaclorociclopentadienilo: el **endosulfán**, obtenido por un proceso Diels Alder, y la **clordecona**, obtenida a partir del mirex. No entraremos en más detalles para evitar alargar demasiado esta sección.

El **toxafeno** es en realidad una mezcla de cantidades variables de muchas sustancias producidas durante la cloración del canfeno, que es un terpeno isómero del alcanfor, de fórmula  $C_{10}H_{16}$ . La cloración introduce un número variable de átomos de cloro en reemplazo de átomos de hidrógeno. Los compuestos más abundantes en la mezcla tienen entre 6 y 12 átomos de cloro, en distintas posiciones, por lo que el número de isómeros de cada compuesto de composición definida es elevado.

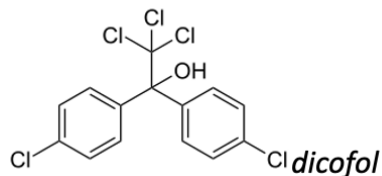
Alrededor de 1970 el toxafeno llegó a ser el plaguicida más usado en EE.UU. En esa época se usaban alrededor de 17 mil toneladas anuales, que crecieron a 670 mil toneladas entre 1970 y 1995. En EE.UU. se usó principalmente en cosechas de algodón, y en cantidades menores en cosechas de maíz, soja, frutas y otros cultivos. También se usó para controlar insectos en ganadería y avicultura. EE.UU. prohibió su uso parcialmente en 1982 y en forma total en 1990, pero... ¡siguió produciéndolo para la exportación!... (¿Se habrá aplicado el Convenio de Róterdam de consentimiento ilustrado?). En 2010, siete compañías de EE.UU. y cuatro de otros países todavía producían toxafeno. No dispongo de información más actualizada.

El **hexaclorobenceno** (hexacloro) era un subproducto de la fabricación del lindano (ver más abajo); se lo usó como fungicida para tratar semillas de trigo. En la actualidad está prohibido. Vale recordar al pasar que con el mismo fin se usaron fungicidas mucho más peligrosos, como los compuestos de mercurio causantes de la intoxicación masiva ocurrida en Irak descrita en el Capítulo 5.

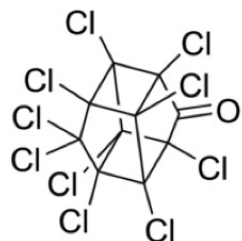
La Figura 93 muestra los plaguicidas organoclorados agregados a los doce originales del Convenio de Estocolmo.



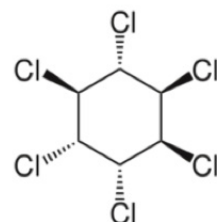
*endosulfán*



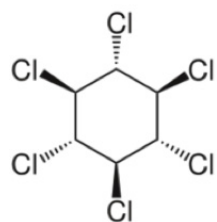
*dicofol*



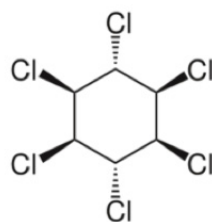
*clordecona*



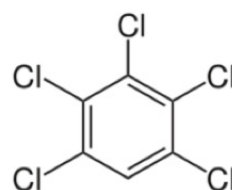
*α-hexaclorociclohexano*



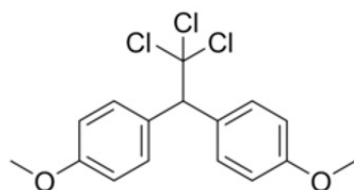
*β-hexaclorociclohexano*



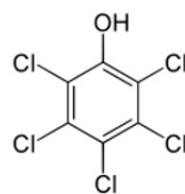
*Lindano o gamehexano*



*Pentaclorobenceno*



*metoxicloro*



*pentclorfenol*

*Figura 93. Organoclorados agregados a las listas del Convenio de Estocolmo*

Ya se mencionaron muchos de ellos. El más importante sin duda es el *lindano* o gamma-hexa-clorociclohexano), el isómero gamma de los tres que forma el hexaclorociclohexano. Si bien el Convenio restringe su uso totalmente como plaguicida, todavía lo permite en el tratamiento de la sarna. Fue descrito en 1912 por el químico neerlandés Teunis van der Linden, y tomó protagonismo como insecticida durante la Segunda Guerra Mundial. Los ingleses lo usaron para reemplazar las importaciones desde el sudeste asiático controlado por los japoneses, de donde provenían las plantas de *derris* que contenían la rotenona mencionada antes.

Dejamos para el final la descripción de la historia ambiental del **DDT**. En el Capítulo 1 ya se mencionó que esta historia es un buen ejemplo de cómo las respuestas ambientales van esterilizando los desarrollos industriales y obligan a ir reemplazando productos y servicios una vez que la respuesta ambiental se manifiesta con fuerza.

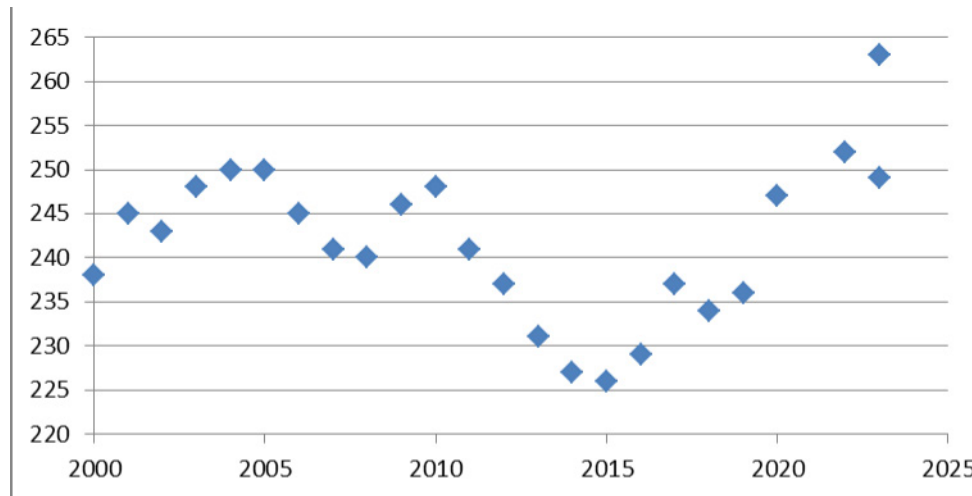
La historia del DDT no está vinculada con el desarrollo de agroquímicos, sino que está íntimamente ligada a la historia de la malaria o paludismo. La malaria es una enfermedad debilitante que ha sido responsable de innumerables muertes a lo largo de la historia. Se solía decir que en las guerras tropicales morían más soldados por la malaria que por el fuego enemigo. Por eso en los años finales de la Segunda Guerra Mundial EE.UU. creó un grupo especial, que después se llamó *Special Aereal Spray Flight* (Vuelos Especiales de Fumigación Aérea) que era conocido como *Special DDT Flight* (Vuelos Especiales de DDT). Este grupo, que entre 1945 y 1960 llevó a cabo 1200 misiones de fumigación en EE.UU. fue la base de los equipos que fumigaron Vietman con agente naranja (ver más abajo).

Es también conocido que el primer intento de construir el Canal de Panamá por el francés Fernando de Lesseps fracasó en buena medida por el impacto de la malaria sobre los trabajadores.

Los organismos causantes de la malaria son parásitos del género *Plasmodium* como *Plasmodium malariae*, *Plasmodium falciparum* y otros. El descubridor de este protozoario en la sangre de enfermos de malaria fue el médico francés Charles Laveran en 1880; por este hallazgo recibió el Premio Nobel de Medicina en 1907.

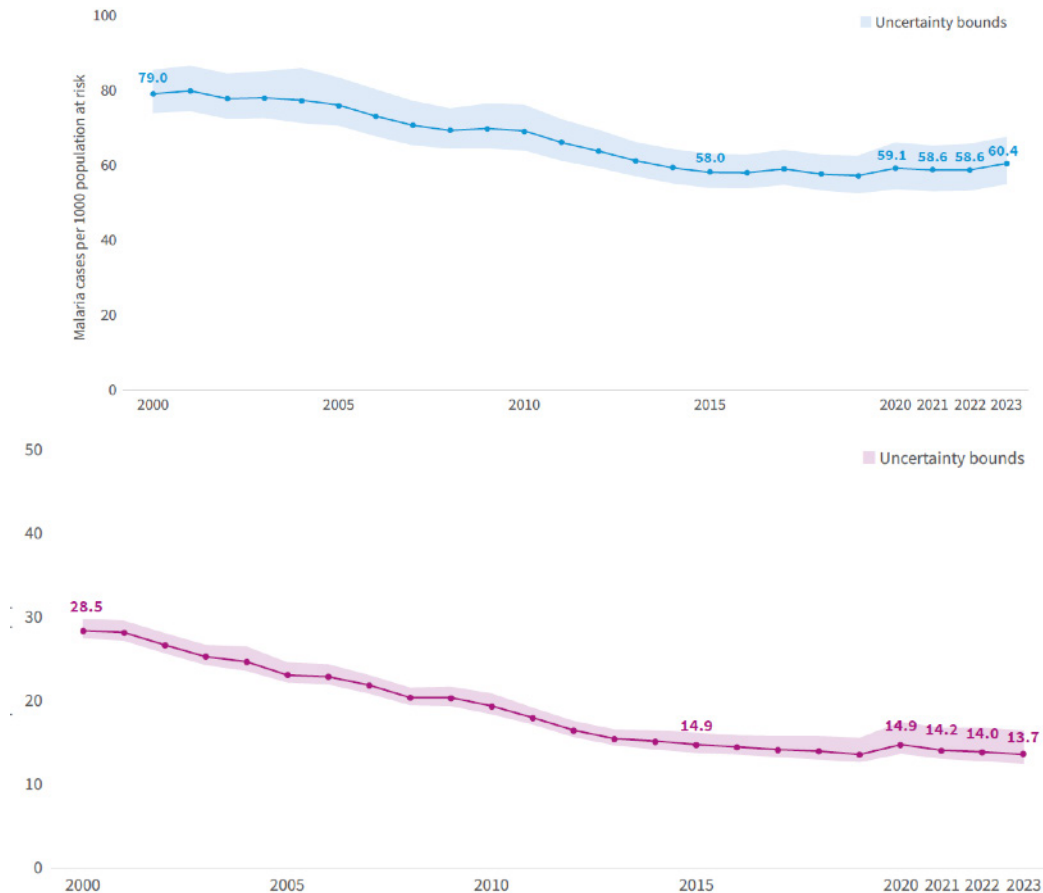
El misterio de cómo llegaban estos protozoarios a infestar la sangre de los enfermos fue develado por el médico inglés Ronald Ross en 1898 en la India, al encontrar el parásito en las glándulas salivares de algunas especies de mosquitos. Por ello recibió el Premio Nobel de Medicina en 1902 (antes que Laveran).

El impacto del paludismo sobre la salud pública era y sigue siendo enorme. Los casos acumulados en el mundo en el siglo XXI hasta 2023 inclusive fueron más de 2.000 millones, y las muertes más de 12 millones. Aun en 2023, la OMS estimaba que se produjeron 263 millones de casos, en su gran mayoría en África. La evolución de casos durante el siglo XXI se muestra en la Figura 94. Puede verse que después de un promisorio descenso entre 2010 y 2015, el número de casos ha ido en aumento constante hasta 2023.



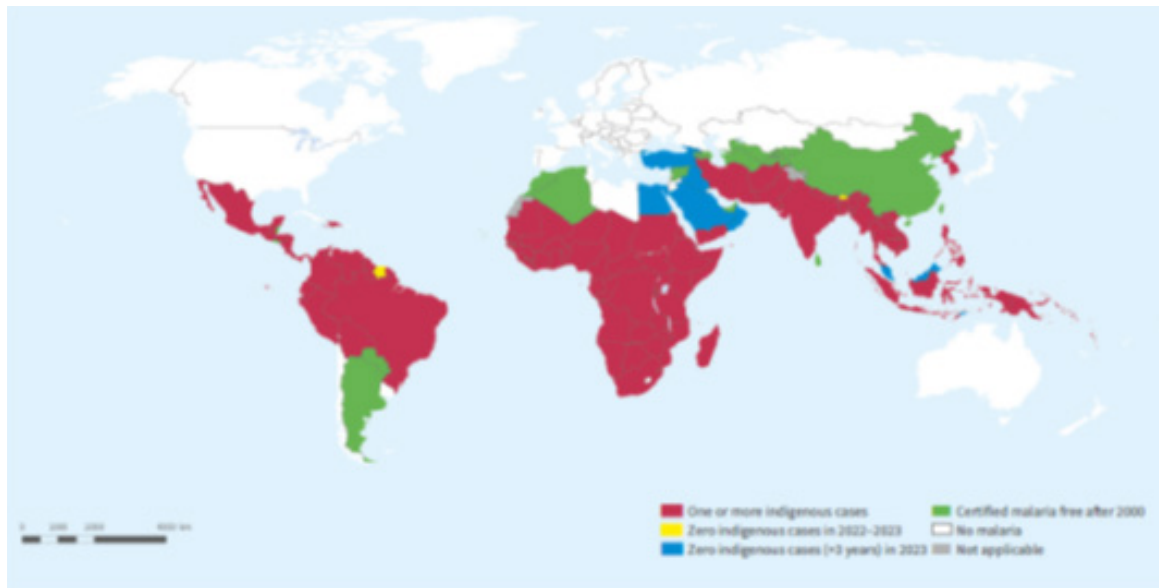
*Figura 94. Evolución de los casos de malaria durante el siglo XXI. Los valores del eje vertical están expresados en millones de casos. Fuente: Elaboración propia con datos de OMS (2023)*

En realidad, el aumento observado a partir de 2015 es equivalente al aumento de la población susceptible, por lo que la tasa de incidencia no ha aumentado, pero tampoco ha disminuido en ese período. La Figura 95 muestra la evolución de la incidencia de los casos y de las muertes por malaria.



*Figura 95. Arriba, tasa de incidencia de la malaria (número de casos por cada 1000 personas en riesgo) en el siglo XXI; abajo, tasa de mortalidad (número de casos por cada 100.000 personas en riesgo) en el mismo período. Las zonas sombreadas representan los límites de la incerteza. Fuente: OMS (2023)*

El mapa de la Figura 96 ilustra que África, India, el sudeste asiático y Latinoamérica concentran la mayoría de los casos de 2023. En Latinoamérica solo el Cono Sur no es zona endémica de malaria.



*Figura 96. Situación con respecto a la malaria en el mundo en 2023. El código de colores se explica en el gráfico. Fuente: OMS (2023)*

Las estrategias de control del vector, el mosquito *Anopheles* son más efectivas que las estrategias de tratamiento de la enfermedad, aunque también se están desarrollando vacunas y fármacos.

Como ya se dijo, el DDT era conocido desde 1874, pero el descubrimiento de su capacidad para combatir los mosquitos tardó 65 años desde esa fecha. El químico suizo Paul Müller descubrió en 1939 la alta eficacia del DDT como veneno de contacto contra varios artrópodos, lo que le valió el otorgamiento del Premio Nobel de Medicina o Fisiología en 1948.



*Figura 97. La malaria y el DDT justificaron el otorgamiento de tres premios Nobel. Ronald Ross (izquierda), Charles Laveran (centro) y Paul Müller (derecha). Fuente: <https://www.nobelprize.org/prizes>*

Decía G. Fischer en la ceremonia de otorgamiento de la distinción a Müller (Fischer, 1948) (traducción propia):

*(...) el DDT mostró un número muy grande de buenas propiedades. A las dosis requeridas como insecticida, es prácticamente no tóxico para los humanos, y actúa en dosis muy pequeñas sobre un número muy grande de especies de insectos. Más aun, es barato, fácilmente fabricado y extremadamente estable.*

Los primeros éxitos del DDT estuvieron vinculados con el control del tifus en campos de refugiados durante la Segunda Guerra Mundial. Los vectores de esta enfermedad son los piojos y otros insectos. Decía Fischer (traducción propia):

*(...) por primera vez en la historia, pudo controlarse un brote de tifus en invierno. El DDT había pasado su prueba de fuego con las mejores notas (...) Se ha usado el DDT en grandes cantidades en la evacuación de campos de concentración, de prisioneros y de deportados. Sin duda, el material ya ha preservado la vida y la salud de cientos de miles. En la actualidad, el tratamiento con DDT es el remedio soberano en todo el mundo para la profilaxis del tifus.*

El discurso de Fischer abunda también en consideraciones sobre el uso del DDT para combatir la malaria, mencionando que en esa época la tasa de muertes por paludismo en el mundo era del orden de 3.000.000 por año. No debe sorprender entonces que se generalizara su uso.

El DDT fue la sustancia empleada para combatir (y largamente erradicar) el paludismo en la Argentina durante la gestión de salud del Dr. Ramón Carrillo primero como Secretario y después como Ministro de Salud Pública, entre 1946 y 1954. En la evaluación de lo actuado hasta 1951, dice el Plan Sintético de Salud 1952-1956:

*“El Plan de 1946 sólo preveía una reducción del 50% del paludismo; se ha llegado, prácticamente al 100% de erradicación, señalándose así, uno de los mayores triunfos de la sanidad en el mundo (...)”.*

El Capítulo IX de la Parte B (Parte Especial) de dicho Plan se refiere al paludismo y en su página 137, el Plan describe al DDT como una droga sanitaria, y como tal adecuada para su inclusión en un régimen de protección que alentara su fabricación en el país.

Todo lo dicho hasta ahora nos desvía del tema de los agroquímicos. Sin embargo, el DDT también cumplió un papel destacado en agricultura. Su uso permitió limitar grandemente las enormes mangas de langostas que a su paso arrasaban con los cultivos. La langosta es la octava plaga bíblica que asoló nuestra región desde el siglo XVI hasta los años 1950. Elina Tranchini, investigadora platense dice en su tesis de la Licenciatura en Sociología (Tranchini, 1995):

*“Desde 1538, año en que una invasión de langosta destruye las plantaciones de mandioca de la recién fundada Buenos Aires ..., la plaga de langosta se convierte en un problema de gravedad que afecta cíclicamente las condiciones de producción del agro argentino hasta cerca de 1950 (...) la invasión de 1932-1933, la más intensa ocurrida en Argentina, .. llegó a ocupar más de 152 millones de hectáreas”.*



*Figura 98. Un campesino en medio de una manga de langostas. Fuente: Bujj Bujj A., 2008.*

Una manga puede llegar a tener 40.000.000.000 de langostas, cada una de las cuales consume por día alimento equivalente a su propio peso. De esa forma, 50.000 toneladas de una gran variedad de vegetales son arrasados por día. Una descripción dramática de las consecuencias de la langosta en China (hambrunas en el invierno) lo realiza Pearl S. Buck en su libro *La Buena Tierra* (1931). En nuestros pagos, también lo hizo Alberto Gerchunoff en el relato *“La Huerta Perdida”*, incluida en *Los Gauchos Judíos* (1910). En mi niñez en Salta cerca de 1950, presencié personalmente una invasión que cubrió toda la región con los insectos.

## Cuadro

### Pearl S. Buck y *La Buena Tierra*

Pearl S. Buck (1892-1973) fue una novelista norteamericana laureada con el premio Nobel de Literatura en 1938, “por su rica descripción, realmente épica, de la vida de los campesinos en China y por sus obras maestras biográficas” (“The Nobel Prize in Literature 1938”. *Nobelprize.org*. Nobel

Media AB 2014. Web. 14 Mar 2015. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/literature/laureates/1938/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/literature/laureates/1938/)). En particular, su descripción de la vida en China se plasma en su novela *La Buena Tierra* (1931), primera parte de una trilogía. Es allí donde describe la llegada de la langosta:

*(...) cierto día vino del Sur una nubecilla ligera. Al principio flotó en el horizonte como una niebla tenue que no vagaba de un punto a otro como las nubes movidas por el viento, sino que permaneció inmóvil hasta que se abrió en el aire como un abanico. Los hombres del pueblo la observaron atentamente y hablaron de ella con temor, pues sospechaban que lo que ocurría era esto: que había llegado del Sur una plaga de langosta a devorar sus campos. Wang Lung estaba también entre los hombres, observando, y, mientras observaban, el aire arrastró algo que cayó a sus pies; uno de los hombres se inclinó rápidamente a cogerlo y vieron que era una langosta muerta, más ligera que las huestes vivas que la seguían. Entonces Wang Lung olvidó todas sus preocupaciones, se olvidó de sus mujeres, hijos y tíos y, corriendo entre los asustados lugareños, les gritó:*

*“¡Por nuestra buena tierra, vamos a luchar contra estos enemigos!”*

*Pero algunos hombres movían la cabeza, desesperanzados desde el principio, y decían:*

*“No, no; es inútil. El cielo ha ordenado que este año muramos de hambre, y ¿por qué hemos de agotarnos en una tarea inútil, ya que al final hemos de morir de hambre?”*

*(...) Entonces el cielo se ennegreció y el aire se llenó del zumbido profundo de muchas alas y la langosta abalanzose hacia la tierra, volando sobre este campo sin tocarlo, cayendo sobre este otro y dejándolo tan desnudo como en invierno. Y los hombres suspiraban y decían: “El cielo lo quiere”, pero Wang Lung estaba furioso y atacaba a las langostas y las pisoteaba, mientras sus hombres las perseguían con mayales. Los bichos caían en los fuegos que habían encendido y en los fosos abiertos, y muchos millones murieron, pero comparado con los que quedaban no era nada.*



*Figura 99: De izquierda a derecha, portada de una edición en inglés de La Buena Tierra, foto de Pearl S. Buck, y póster de la versión cinematográfica de la novela.*

## Cuadro

### Alberto Gerchunoff y Los Gauchos Judíos



*Figura 100: De izquierda a derecha, póster del filme de 1974 dirigido por J.J.Jusid, foto de Alberto Gerchunoff y carátula de la edición consultada de la obra.*

Alberto Gerchunoff (1883-1950) nació en la Rusia zarista en un pueblo de la actual Ucrania y llegó a la Argentina con su familia cuando tenía 5 años, en el marco del plan humanitario del Barón Hirsch, de reubicar fugitivos de los pogromos en regiones en las que tuvieran buena recepción. Su infancia transcurrió pues en las colonias que se establecieron en Santa Fe y en Entre Ríos. *Los Gauchos Judíos*, de 1910, recoge una serie de relatos breves, descriptivo de la vida en esas colonias. A continuación transcribimos unos párrafos de *La Huerta Perdida*, uno de los relatos incluidos en el libro:

*Al llegar, advertimos, lejos, muy lejos, en el horizonte todo encendido, una nube gris.*

*“Parece que lloverá”.*

*“Parece” dijo el peoncito.*

*Como a mediodía la nube aumentó; se extendía, se ensanchaba (...) la nube seguía creciendo en el azul tranquilo del horizonte. Se dilataba y parecía descender. Acostumbrados al mal tiempo, aquella nube sin truenos, preocupaba a la gente. Apoyados en el alambrado, los chacareros observaban el fenómeno sin poderlo explicar. (...) Todos mirábamos aquella nube ya enorme que invadía el cielo. Se acercaba con lentitud, y una hora más tarde cayó sobre nosotros el vuelo pesado de la langosta.*

*“¡La plaga!” gritó el matarife...*

*“¡Las huertas! ¡Las huertas!” se acordaron todos, y comenzó la defensa. El sol quedó oscurecido por la invasión espantosa y el paraíso, los postes de los corrales y el potrero se cubrieron de langostas, cuyo olor llenó la anchurosa campiña.*

*Y las huertas eran manchas parduzcas y movedizas.*

*Los hombres, las mujeres y los muchachos salieron a combatir, batiendo latas y agitando bolsas, la plaga terrible. Gritaba la gente para ahuyentarla, pero el esfuerzo resultaba inútil. La langosta se-gaba las legumbres, las flores, los malos tablones de gramilla. Las mujeres lloraban y agitaban trapos rabiosamente (...) El combate fantástico duró horas entre gritos y tamboreos. Las huertas quedaron vacías y la langosta ocupó los trigales.*

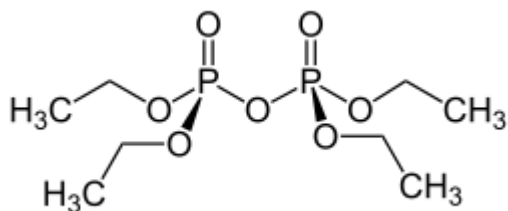
Las mangas de langosta están reapareciendo, tanto a nivel mundial como en el norte argentino. En 2019-2022 hubo una de las peores infestaciones de *desert locust* (Langosta del desierto) en los últimos tiempos, que afectó el Cuerno de África, Medio Oriente, Pakistán e India. En la Argentina, en enero de 2016 hubo una de las invasiones más grandes en más de 60 años. Una manga de langostas se extendía sobre unos 5.000 km<sup>2</sup> en el norte argentino. Y en 2025 hubo una alerta temprana que abarcó el norte

argentino y países limítrofes ante la manaza de una manga de langosta sudamericana. Este resurgimiento puede estar vinculado con la prohibición del DDT.

Vemos pues que alrededor de 1950 el DDT era considerado un regalo divino, que permitió resolver graves problemas de la sociedad de esa época. Sin embargo, el uso masivo del DDT pronto disparó fuertes críticas ambientalistas. Como ya se dijo, se puede marcar (arbitrariamente) el nacimiento de los movimientos ambientalistas en la publicación del libro *Silent Spring* (1962) de Rachel Carson, que es en buena medida un alegato contra el DDT, como el punto de partida de la toma de conciencia masiva del impacto ambiental de la actividad industrial humana. Este tema se trató en el Capítulo 1.

### ***Insecticidas organofosforados: ésteres del ácido fosfórico***

La historia de los ésteres del ácido fosfórico comienza a mediados del siglo XIX, cuando el químico francés Philippe de Clermont sintetizó el pirofosfato de tetraetilo (ver Figura 101). El descubrimiento no trajo consecuencias prácticas.



*Figura 101. Pirofosfato de tetraetilo*

El paso siguiente lo dieron dos químicos alemanes, Willy Lange y Gerda von Krüger quienes prepararon ésteres de fluorofosfato en 1932 en la Universidad de Berlín. En el ácido fluorofosfórico uno de los grupos OH del ácido fosfórico  $\text{PO}(\text{OH})_3$  es reemplazado por un átomo de flúor, de manera que su fórmula es  $\text{FPO}(\text{OH})_2$ . La Figura 102 compara las estructuras del ácido fosfórico y del fluorofosfórico.

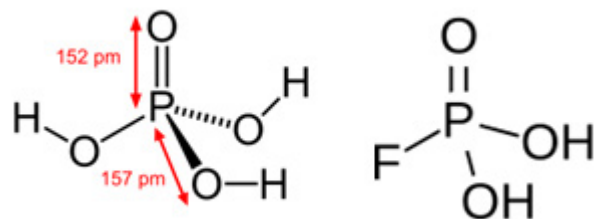
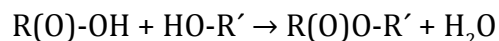


Figura 102. Estructuras del ácido fosfórico y del fluorofosfórico

Los ésteres se forman por reacción de los grupos OH del ácido con grupos OH de alcoholes alifáticos como el metanol o el etanol;



Se forman así los compuestos  $FPO(OCH_3)_2$  y  $FPO(OCH_2CH_3)_2$

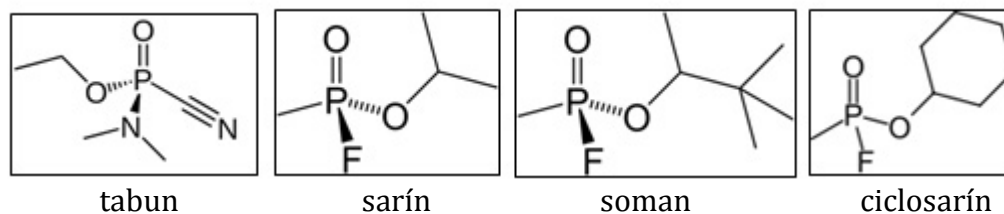
Estos esfuerzos en síntesis orgánica buscaban desarrollar plaguicidas para mejorar las cosechas, sin depender de productos importados. Sin embargo, sus descubridores experimentaron sus efectos tóxicos en carne propia. Cita Álvarez (2016):

*...resulta interesante el fuerte efecto de los ésteres alquílicos del ácido monofluorofosfórico sobre el organismo humano. Los vapores de estos compuestos tienen un agradable olor fuertemente aromático. Pero unos minutos después de la inhalación, se siente una gran presión en la laringe, asociada con disnea. Luego se sufre una disminución de la consciencia y una hipersensibilidad dolorosa del ojo frente a la luz. Estos síntomas tardan varias horas en disminuir. Al parecer no son causados por productos ácidos de la descomposición de los ésteres y son probablemente atribuibles a los propios fosforofluoridatos de dialquilo.*

A fines de la década de 1930, los químicos alemanes de la compañía I.G. Farben buscaron sintetizar insecticidas, y terminaron fabricando sustancias aptas para la guerra química. Es así que comenzó la síntesis de compuestos organofosforados que eran potentes inhibidores de la regulación de la trans-

misión de los impulsos eléctricos entre neuronas (inhibidores de la acetilcolinesterasa). Las cuatro sustancias sintetizadas fueron tabun (1936), sarín (1938), soman (1944) y ciclosarín (1949). El químico involucrado fue Paul Gerhardt Schrader que buscaba insecticidas para la agricultura.

Cuando sintetizó el tabun pidió un testeo toxicológico que indicó que era un potente tóxico no solo para insectos sino también para humanos. Por las leyes alemanas, debió reportar el descubrimiento del tabun al Ministerio de Guerra, que se hizo cargo del tema bajo un manto de secreto. Aparentemente Schrader siguió a cargo del tema y descubrió el sarín en los albores de la guerra y el soman durante la misma. Tras la derrota alemana, fue encarcelado por los aliados durante dos años, para reincorporarse a la empresa Bayer después de su liberación, rechazando ofertas para trasladar sus investigaciones a Inglaterra. El descubrimiento del ciclosarín en 1949 fue aparentemente accidental, y nunca se escaló su producción. Schrader tuvo amplio reconocimiento de la comunidad química alemana durante la posguerra, lo que abona la idea de que nunca tuvo simpatías por el régimen nazi.



*Figura 103. Los cuatro agentes neurotóxicos desarrollados por Schroeder y su equipo. Fuente: Wikipedia*

De estos cuatro agentes neurotóxicos, el sarín tiene la historia más negra. La Alemania nazi, si bien amasó un arsenal de hasta unas pocas toneladas, nunca lo usó. El uso del sarín fue documentado en otros escenarios posteriores. El sarín se convirtió en la posguerra en un arma usual de los arsenales de EE.UU., URSS y OTAN. Una investigación periodística de CNN y la revista Time afirmó que EE.UU. había

usado sarín en una operación encubierta en Laos durante la guerra de Vietnam, pero ambos medios se retractaron posteriormente.

Como su fabricación no es muy difícil, también otros países se armaron con sarín. En 1988 Iraq lo usó tanto para bombardear un enclave de la minoría kurda, como durante su guerra contra Irán. Y durante el largo y turbulento período de la guerra civil en Siria, el gobierno lo usó en más de una ocasión.

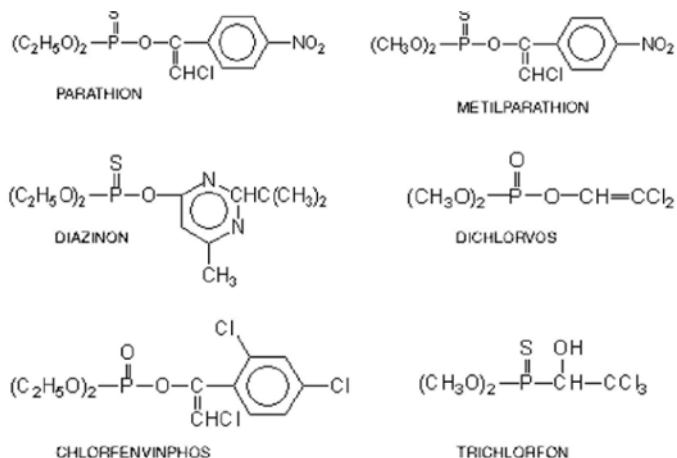
Eso no es todo; no se necesitan naciones ni ejércitos para fabricar sarín. En 1995 la secta religiosa *Aum Shinrikyō* liberó sarín en el metro de Tokio, matando varias personas.

Y nos toca de cerca una versión sobre planes del gobierno chileno, durante el conflicto con Argentina por la zona del canal de Beagle en 1976 que enfrentó a las dictaduras de Pinochet y de Videla. Dichos planes apuntaban a contaminar el agua potable de Buenos Aires con sarín en caso de que las fuerzas armadas argentinas invadieran territorio chileno.<sup>52</sup>

En definitiva, los ésteres del ácido fosfórico y sus derivados sintetizados originalmente nunca encontraron aplicación como plaguicidas. A su potente acción neurotóxica que inhibe la acción de la acetilcolinesterasa se suma su volatilidad, lo que los transformaba en sustancias muy tóxicas para los seres humanos. Estas sustancias son tóxicos por contacto, por inhalación o por ingestión.

Sin embargo, en 1944 el propio Schrader consigue sintetizar un compuesto que es mucho menos volátil y por lo tanto en principio eficaz para el control de plagas en la agricultura: el paratión (o parathion), el primero de una familia de compuestos que se usó mucho (ver Figura 104).

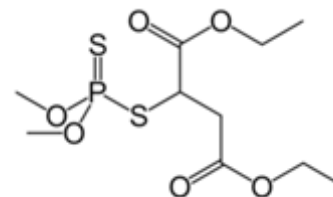
52 Un artículo del diario La Nación del 19 de octubre de 2002 atribuye al agente Ernesto Berrios de la policía militar secreta de Chile y con formación química la confección del plan, que involucraba no solo el gas sarín sino también la toxina botulínica. Berrios fue asesinado en Uruguay, aparentemente por agentes chilenos para preservar el silencio. Ver: Chile planeó un ataque biológico en 1978 - LA NACION <https://share.google/spmbz3klbNpOZfNSm>



*Figura 104. Plaguicidas órganofosforados del tipo de ésteres del ácido fosfórico.*

También se han desarrollado plaguicidas sustituyendo algunos de los átomos de oxígeno del fosfato por átomos de azufre. Tal es el caso del malatión, sintetizado en 1950 en EE.UU. cuya fórmula se muestra en la Figura 105.

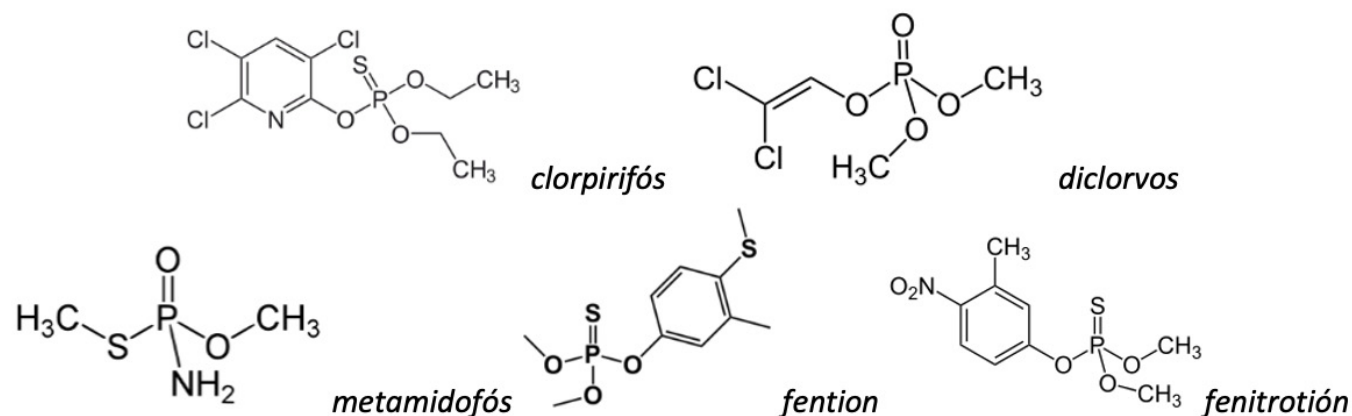
*Figura 105. Fórmula química del malatión.*



Al malatión prontamente le siguió el diazinón, desarrollado por Ciba Geigy en Suiza y el diclorvos, más volátil, que se introduce como insecticida fumigante en granos y espacios cerrados.

En la segunda mitad del siglo XX y hasta 1980, los ésteres fosfóricos se convirtieron en la base de la lucha contra plagas agrícolas en cultivos de algodón, arroz, frutales y en granos almacenados. Eran eficaces frente a plagas resistentes al DDT y se degradaban en el ambiente más rápidamente que los organoclorados; en cambio, eran altamente tóxicos para organismos superiores, incluidos los seres

humanos. Por esa razón su uso en muchos casos fue posteriormente restringidos o aun prohibido en algunos países. La Figura 106 muestra algunos ejemplos de los ésteres (tio)fosfóricos usados en el pasado o aun en uso. El clorpirifós ha sido incluido en el Anexo A del Convenio de Estocolmo, aunque con muchas excepciones.



*Figura 106 Algunos ésteres (tio)fosfóricos usados*

Un episodio con fuerte impacto ambiental que involucró plaguicidas organofosforados y otros compuestos tuvo lugar en Suiza en 1986 cerca de Basilea en una instalación de la firma Sandoz. Se descargaron efluentes al río Rin, y sus aguas se tiñeron de rojo.

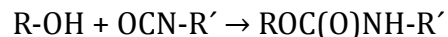


*Figura 107. El Rin después de la descarga de contaminantes cerca de Basilea. Fuente: BBC News, [http://news.bbc.co.uk/onthisday/hi/dates/stories/november/1/newsid\\_4679000/4679789.stm](http://news.bbc.co.uk/onthisday/hi/dates/stories/november/1/newsid_4679000/4679789.stm)*

## Los carbamatos

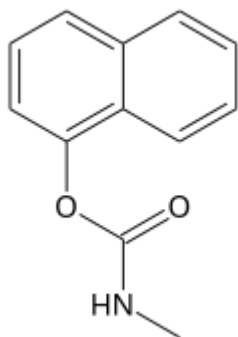
Los carbamatos son sustancias que contienen el grupo  $-O-C(O)N<$ . Ya aparecieron al hablar de plásticos: los poliuretanos contienen esa unidad para conectar las moléculas que forman el co-polímero.

Conceptualmente, se puede fabricar carbamatos por reacción de un alcohol con un isocianato:



Esta no es la vía usual de síntesis de carbamatos, pero la mencionamos porque era la ruta empleada para fabricar un plaguicida de este grupo, el carbarilo, en la planta de Bhopal en la India donde ocurrió un desastre de gran magnitud (ver más abajo).

En el carbarilo R es un grupo naftil (de naftaleno), y R' es un grupo metilo, tal como se muestra en la Figura 108.



*Figura 108. Molécula de carbarilo. La rayita que sale de N representa al grupo  $CH_3$ .*

El carbarilo es un insecticida de amplio espectro que tiene el mismo mecanismo de acción que los ésteres del ácido fosfórico, inhibiendo la acetilcolinesterasa y destruyendo así los mecanismos de transmisión entre neuronas. Es usado ampliamente, aunque está prohibido en la Unión Europea. Ataca a todos los insectos en forma indiscriminada, lo mismo que al zooplancton y a los crustáceos.

Sin embargo, no es persistente en el ambiente, y los vertebrados poseen mecanismos para anular su acción tóxica. Esas propiedades explican por qué se usa en preferencia a organoclorados y a organofosforados, aunque está catalogado como posible carcinógeno.

## Cuadro

### El desastre de Bhopal

La planta de *Union Carbide* en Bhopal, India, fabricaba carbarilo a partir de isocianato de metilo y naftol. A su vez el isocianato de metilo era sintetizado por reacción de metilamina con fosgeno. La Figura 109 muestra las ecuaciones químicas involucradas.

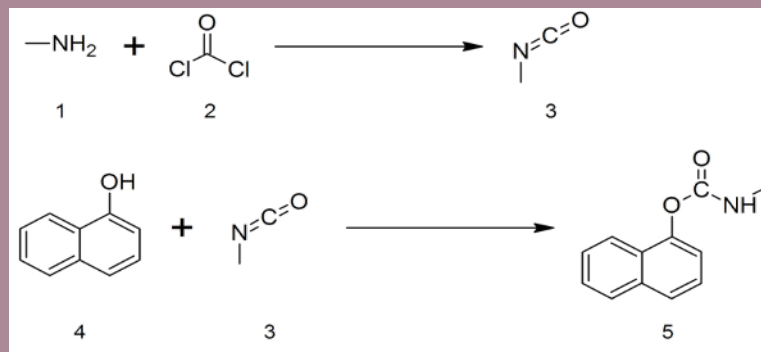
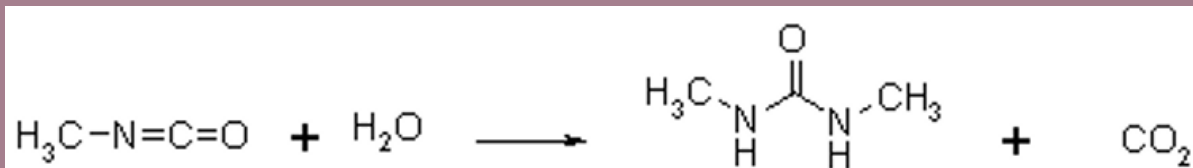


Figura 109. Arriba, la síntesis del isocianato de metilo. Abajo, la síntesis del carbarilo



Figura 110. Portada de la revista Time dando cuenta del suceso.

El isocianato de metilo es una sustancia muy tóxica, especialmente por inhalación. Además, es muy sensible al agua, con la que reacciona liberando mucho calor y dióxido de carbono gaseoso:



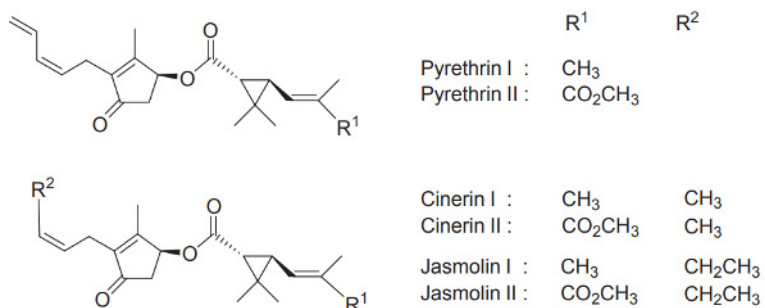
Por fallas operativas y de mantenimiento, el 3 de diciembre de 1984 ingresó agua a un tanque que tenía 42 toneladas de isocianato de metilo. La reacción con el agua hizo subir la temperatura y la presión en el tanque. El líquido entró en ebullición, aumentando aun más la presión, hasta que el contenido fue liberado como un chorro de gases a través de las válvulas de alivio. En su camino hacia zonas pobladas dejó un tendal de muertos, estimados en cerca de 4.000, y afectó severamente a muchísimas más. En el corto plazo murieron por lo menos 8.000 personas más, y en el mediano y largo plazo otras 8.000 o más. El total se estima sin ninguna certeza en unas 20.000 muertes. El total de afectados a su vez se estimó en alrededor de medio millón de personas.

### ***Piretrinas y piretroides***

Los plaguicidas ilustran muy bien la evolución que experimentó la industria química. Antes de la primera revolución industrial, e incluso bien avanzada ésta, antes de que la Química Orgánica de Síntesis alcanzara su desarrollo, se usaban productos naturales como repelentes e insecticidas. Durante el siglo XX fueron apareciendo los derivados semisintéticos, es decir sustancias preparadas por modificación química de los productos naturales. Después se comenzaron a desarrollar productos sintéticos. Y finalmente una vuelta de tuerca llevó a la tecnología a enfocarse nuevamente en los productos naturales.

Las piretrinas y los piretroides han permanecido en la escena, con mayor o menor protagonismo desde hace mucho tiempo, ya sea como productos naturales, como derivados de productos naturales o como productos sintéticos.

Las piretrinas se obtienen de la cáscara de las semillas de la planta perenne llamada piretro o, más correctamente, de algunas plantas del género *Chrysanthemum*. La planta se comenzó a cultivar en Japón a fines del siglo XIX y se comercializaron sus flores como ingredientes de espirales contra mosquitos. La historia temprana de las piretrinas no está pues vinculada con las actividades agropecuarias, sino con el confort humano y el combate de insectos vectores de enfermedades. Como en muchos otros casos, al principio el empirismo y la tecnología precedieron a la ciencia, en este caso a la química; en tiempos modernos la tecnología se basa en sólidos conocimientos científicos previos. Después de varios éxitos parciales, recién en 1944 se dilucidó la estructura de las piretrinas extraídas de la planta. Las piretrinas son en realidad seis compuestos, las piretrinas I y II, las jasmolinas I y II y las cinerinas I y II (ver Figura 111).



*Figura 111. Estructuras de las piretrinas naturales. Fuente: Matsuo (2019)*

53 Staudinger recibió el premio Nobel de Química en 1953 por sus hallazgos en el campo de la química macromolecular.

Es notable que aun sin conocer bien la estructura Hermann Staudinger<sup>53</sup> y Leopold Ružička<sup>54</sup> prepararan muchos derivados semisintéticos en 1924 en busca de mejorar la actividad insecticida.

54 Ružička recibió el premio Nobel de Química en 1939 por sus trabajos sobre terpenos y polimetileno.

Las plantaciones de piretro se expandieron por el mundo, primero en Kenia y después en muchos otros países.



Se han sintetizado muchos piretroides de muy variadas estructuras. Si bien se usan algunos de ellos en agricultura, tienen el inconveniente de ser insecticidas inespecíficos, por lo que son tóxicos, por ejemplo, para las abejas. Son también tóxicos para peces y dentro de los animales domésticos, para los gatos. Los usos más extendidos de los piretroides corresponden al confort humano y a la salud, como piojicidas y como prevención de picaduras de mosquitos. De todos los piretroides, mencionaremos solo el más común, que es la permetrina (Figura 114).

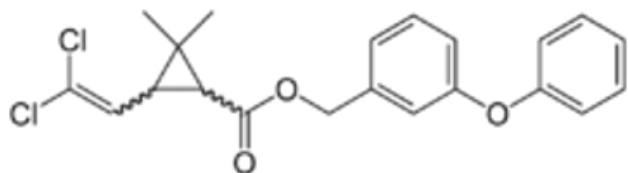


Figura 114. Permetrina

El uso en agricultura de los piretroides dista de ser marginal. En 2014 representaban el 17% del total de insecticidas empleados, por un valor que rondaba los 3.000 millones de dólares estadounidenses. La Figura 115 ilustra la contribución de distintos piretroides a estas cifras.

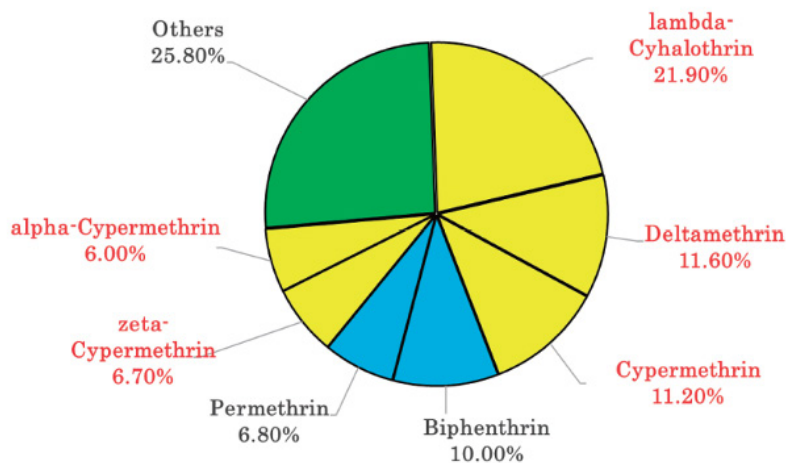


Figura 115. Piretroides usados en la agricultura en 2015. Fuente: Matsuo (2019)

## Cuadro

### Los espirales contra mosquitos

*La Real Academia Española señala que es preferible hablar de las espirales, aunque acepta como variante regional menos correcta la expresión los espirales. Esta última forma está especialmente extendida en Argentina para los espirales contra mosquitos, y por eso usamos el masculino en este escrito.*

La historia de los espirales comienza en Japón a fines del siglo XIX, después de que el empresario Eiichiro Ueyama plantara extensiones de tierra con piretro y extrajera el producto de la cáscara de las semillas de sus flores. El principal inconveniente era encontrar una forma práctica para que un incienso con piretro durara varias horas. Yuki Ueyama, la esposa de Eiichiro encontró la solución después de varios años de esfuerzos. Ueyama impregnó un palito largo y flexible con el insecticida y con almidón, y lo enrolló en espiral. Los primeros espirales salieron a la venta en 1902, y no difieren mucho en aspecto y modo de acción con los actuales, aunque su composición sí difiere apreciablemente.



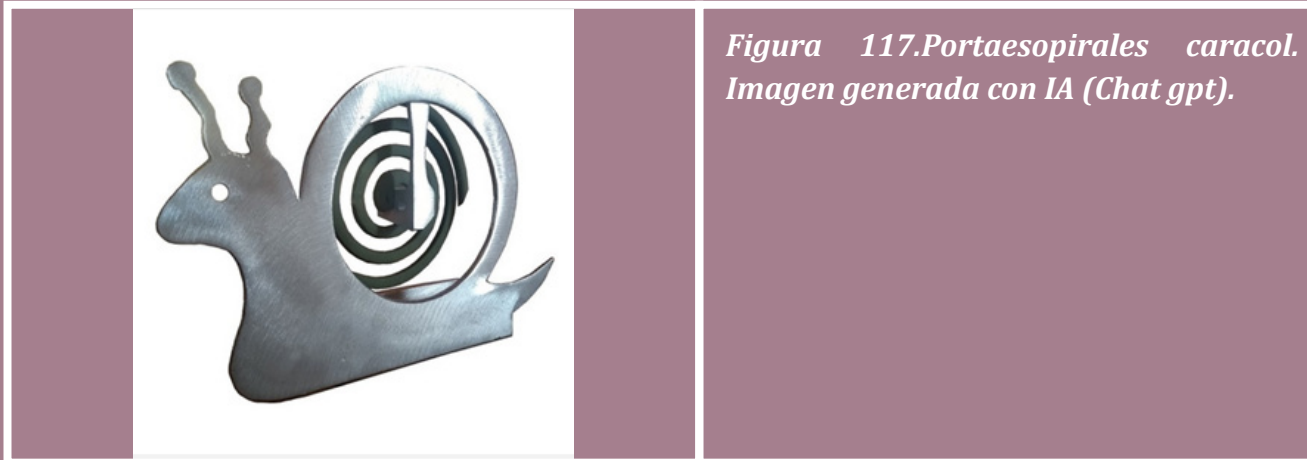
*Figura 116. Carteles de Kincho, la compañía fundada en Japón por los Ueyama para comercializar los espirales. Fuente: Di Genova, 2021.*

Los espirales contra mosquitos (también llamados “espirales fumígenos” o *mosquito coils*) son productos insecticidas de combustión lenta.

Contienen entre 0,2 y 0,4% en peso de insecticidas que son piretrinas (naturales) o piretroides (sintéticos). Los más usados son aletrina y sus derivados, transflutrina, metoflutrina y en algunos casos praletrina, que tiene baja toxicidad para mamíferos. El grueso del espiral está constituido por material combustible y soporte: aserrín, almidón, goma, colorantes y perfumes.

El modo de acción es principalmente fumigante y repelente: la combustión libera pequeñas cantidades del piretroide activo en el humo, que afectan el sistema nervioso de los mosquitos, reduciendo su actividad y en muchos casos matándolos.

En la Argentina, la primera marca de difusión masiva fue la de espirales Caracol. La Figura 117 muestra un portaespirales con forma de caracol, que en alguna época fue popular en la Argentina.



*Figura 117. Portaespirales caracol. Imagen generada con IA (Chat gpt).*

Después se hicieron muy populares los espirales Fuyi. Después llegaron los productos de las multinacionales, esencialmente de SC Johnson, Raid, Baygon y Off.

## Los otros agroquímicos: herbicidas

La necesidad de liberar tierras para los cultivos, evitando el crecimiento de especies no deseadas condujo a la búsqueda de herbicidas químicos desde fines del siglo XIX. En esa época se descubrió que las sales de cobre, como el sulfato, eran eficaces para matar las malezas de hojas anchas.

Básicamente hay dos tipos de herbicidas; los de amplio espectro matan indiscriminadamente todo tipo de plantas, mientras que los selectivos afectan solo ciertos tipos. Los primeros se usan para limpiar terrenos, para sembrarlos una vez que el herbicida se ha degradado y ha perdido su actividad, y los selectivos se usan para proteger las especies inmunes de las no deseadas (por ejemplo proteger sembradíos de trigo evitando que crezcan “malas hierbas”).

En todos los casos las historias de desarrollo de procesos de síntesis química se mezclan con aspectos económicos y legales, y desde hace ya muchos años se suman procedimientos de ingeniería genética para obtener cultivos transgénicos resistentes a un determinado herbicida. Y como no podía faltar, aparecen también los usos bélicos de los agentes exfoliantes.

La demanda es tan grande que, como se dijo, representan el 50% de los plaguicidas usados. Según su estructura química son sustancias de muy diversos tipos. El glifosato y el glufosinato son de amplio espectro, mientras que las auxinas (hormonas) sintéticas como 2,4-D y dicamba son específicas para matar dicotiledóneas (plantas de hojas anchas). Y hay muchos más, que solo mencionaremos ahora al pasar: triazinas (atrazina); dinitroanilinas; dipiridilio (paraquat); cloroacetamidas y varios otros específicos, incluyendo inhibidores de diversos sistemas enzimáticos de las plantas.

**Auxinas: Ácidos diclorofenoxiacético (2,4-D), triclorofenoxiacético (2,3,5-T) y 3,6-dicloro-3-metoxibenzoico (dicamba)**

La Figura 118 muestra las estructuras moleculares de estos herbicidas.

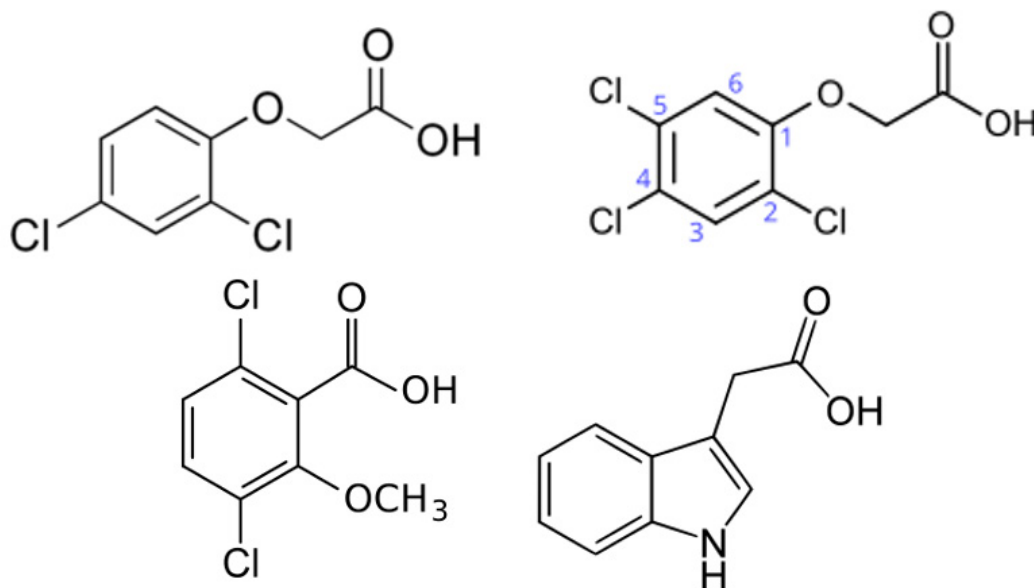


Figura 118. Moléculas de 2,4-D (arriba a la izquierda), 2,3,5-T (arriba a la derecha), dicamba (abajo a la izquierda) y ácido indol-3-acético (IAA) (abajo a la derecha)

Estas sustancias son auxinas sintéticas. Las auxinas naturales, como el ácido indol-3-acético (IAA, también mostrado en la Figura 118) son hormonas involucradas en la regulación del crecimiento de las plantas.

Estos herbicidas se desarrollaron antes que el glifosato. La historia previa comienza con el siglo XX, con los hallazgos de los fisiólogos vegetales de sustancias (hormonas) presentes en las plantas cuya misión es regular su crecimiento. En la década de 1930 varios grupos encontraron que un exceso de hormonas sintéticas dañaba a las plantas, y que una sobredosis podía incluso matarlas. William Galdstone Tempelman en *Imperial Chemical Industries* de Gran Bretaña en 1940 encontró que un exceso de la

hormona natural IAA mataba las malezas de hojas anchas en una plantación de trigo. En 1941 Robert Pokorny sintetizó el 2,4-D y el 2,4,5-T en Connecticut, EE.UU. Durante la Segunda Guerra Mundial, varios grupos de EE.UU. y de Gran Bretaña estudiaron al IAA y sus propiedades, y buscaron sintetizar moléculas con propiedades hormonales similares. Así se mostró que el 2,4-D y compuestos similares inducen un crecimiento descontrolado de las hojas de plantas de hojas anchas que desembocaba en su muerte. El objetivo militar de estas investigaciones era encontrar agentes químicos que destruyeran las plantaciones alemanas de papas y las japonesas de arroz, para generar problemas de alimentación en la población. Todas estas investigaciones eran de carácter clasificado o secreto. Durante 1943 y 1944 Ezra J. Kraus y John W. Mitchel en EE.UU. observaron que cantidades mínimas de 2,4-D colocadas en una sola hoja eran traslocadas a través de sus sistemas, matando incluso sus raíces. También observaron que el 2,4-D era selectivo: muy letal para algunas plantas, pero ineficaz en otras, lo que presagiaba su posible uso para control de malezas en sembradíos, por ejemplo de trigo.

Inmediatamente después de la guerra comenzó su uso en agricultura, en cultivos como el trigo. Había nacido una industria multimillonaria.

## Cuadro

### Los exfoliantes en la guerra de Vietnam

Y finalmente el 2,4-D y el 2,4,5-T fueron usados en dos guerras. El tristemente famoso agente naranja contiene como sustancias activas una mezcla de ambos. Fue usado por EE.UU. en la guerra de Vietnam, en la llamada Operación *Ranch Hand*. Ya existía un antecedente de destrucción de cultivos por rocío aéreo de herbicidas llevada a cabo por los británicos en la guerra eufemísticamente llamada *Emergencia Malaya* (1948-1960; el rociado de herbicidas se usó esencialmente en 1953 y 1954), en la que grupos insurgentes buscaban la independencia de Malasia.

La fuerza aérea de Vietnam realizó la primera fumigación con herbicidas provistos por EE.UU. el 10 de agosto de 1961. Oficialmente, la operación comenzó poco después. Dice Richard Lohn en el prólogo al libro de Buckingham (1982) (traducción libre propia):

*Operación Ranch Hand, la designación dada al programa, comenzó en enero de 1962. Gradualmente se relajaron las limitaciones [los alcances muy limitados de la planificación original] y el rociado se hizo más frecuente, y cubrió áreas más grandes. Para el momento que finalizó, nueve años más tarde, se habían rociado unos dieciocho millones de galones [1 galón = 3,785 litros] de sustancias químicas en un área estimada como veinte por ciento de las selvas de Vietnam del Sur, incluyendo treinta y seis por ciento de sus manglares. La Fuerza Aérea también llevó a cabo operaciones con herbicidas en Laos entre diciembre de 1965 y septiembre de 1969 sin permiso del gobierno de Laos,*

Las primeras fumigaciones a cargo de la Fuerza Aérea estadounidense tuvieron lugar en febrero de 1962. Originalmente se evitó fumigar plantaciones, pero en octubre de 1962 el presidente John F. Kennedy aprobó acciones limitadas de destrucción de cosechas. Las operaciones comenzaron en noviembre, usando helicópteros de la Fuerza Aérea de Vietnam. En esa primera operación se destruyeron unos 300.000 kg de alimentos, incluyendo arroz, batatas, mandioca y otros vegetales. Hacia 1964, ya con Lyndon B. Johnson como presidente de EE.UU., las fumigaciones de cultivos se hicieron en aviones norteamericanos y en mucha mayor escala.

Las fumigaciones con exfoliantes fueron eventualmente seguidas con descargas de diésel, bombas incendiarias y napalm, que es gasolina con aditivos que le otorgan consistencia gelatinosa. Más adelante se usaron también bombas de fósforo blanco para incrementar incendios naturales.



**Figura 119. Izquierda: Un helicóptero norteamericano rocía exfoliantes sobre un bosque adyacente a un arroyo. Fuente: Wikipedia. Derecha: Un avión norteamericano rocía exfoliantes sobre una selva tropical densa. Fuente: Buckingham (1982).**

La batería de formulaciones usadas en Vietnam es muy vasta, en su mayor parte basadas en 2,4,5-T y 2,4-D, pero también con ácido cacodílico y picloram, que pertenecen a otras familias de herbicidas que no discutiremos y cuyas fórmulas se ven en la Figura 120.

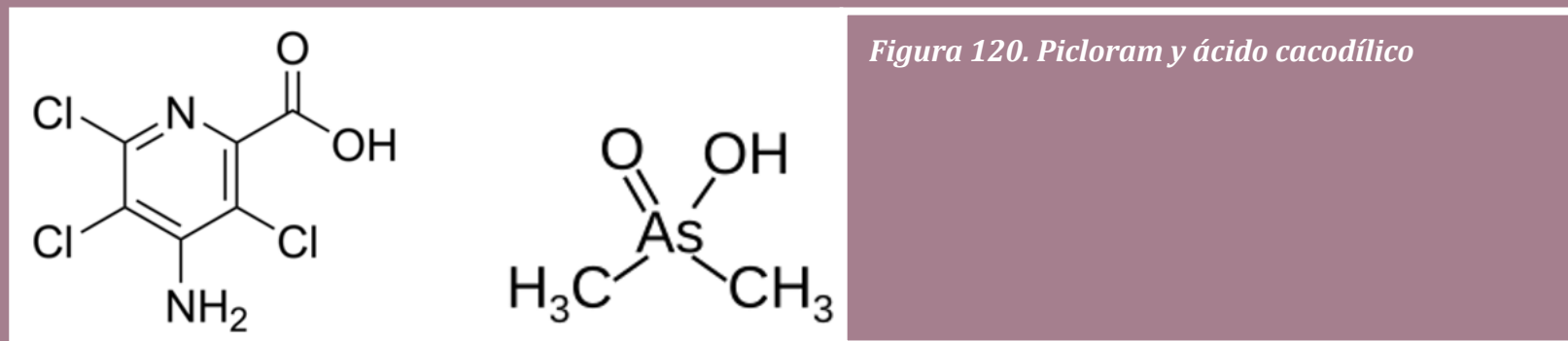


Figura 120. Picloram y ácido cacodílico

Como ya se dijo, el agente naranja era una mezcla en cantidades iguales de 1,4,5-T y 2,4-D en forma de sus éster n-butílico o isoocílico. Pero se usaron también los agentes rosa, verde, púrpura, azul y blanco, además de dinoxol y trinoxol, todos basados en los exfoliantes mencionados.

En sus comienzos, la operación fue limitada. La autorización de Kennedy del 30 de noviembre de 1961 decía (traducción libre propia):

*El Presidente ha aprobado las recomendaciones del Secretario de Estado [Dean Rusk] y del Secretario Adjunto de Defensa de participar en un programa conjunto cuidadosamente controlado y selectivo de operaciones de exfoliación en Vietnam del Sur que comenzará con la limpieza de rutas clave y procederá después a la destrucción de alimentos [food denial en el original] solo si se han creado las bases más cuidadosas de reubicación y provisión alternativa de alimentos.*

La operación cuidadosamente limitada terminó en una operación de gran envergadura, al estilo de una de las posibilidades consideradas inicialmente que debió ser descartada porque requería de exfoliantes en tal cantidad que los productores no los podían proveer.

En particular, el uso de napalm como complemento de los exfoliantes, para incendiar la vegetación, tenía también terribles consecuencias para la población expuesta, por la combinación de muy altas temperaturas y la generación de gases tóxicos como monóxido de carbono.



*Figura 121. Famosa fotografía de una niña que corre después de desprenderse de sus ropas incendiadas por napalm en Viet Nam del Sur en 1972 (World Press Photo of the Year 1973).*

Por cantidad, el agente más usado fue el agente naranja: se vertieron cerca de 40 millones de litros, sobre un total de alrededor de 70 millones de litros de diversas formulaciones. Las únicas formulaciones que no contenían 2,4,5-T eran los agentes azul y blanco.

El 2,4,5-T usado estaba contaminado con 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, uno de los miembros más tóxicos de la familia de las dioxinas. Entre 1962 y 1972 se fumigaron alrededor de 2,4 millones de hectáreas.

Los grandes volúmenes de herbicidas que quedaron sin usar después de la guerra fueron incinerados en un barco en alta mar en el Océano Pacífico.

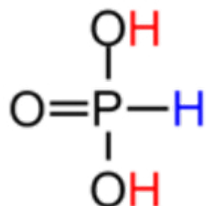
La otra auxina sintética de importancia es el dicamba. Funciona también en forma selectiva, y su aceptación fue muy grande desde su introducción en el mercado en 1967 (aunque su descubrimiento data, como los de tantos otros herbicidas, de principios de la década de 1940). En 2019 se aplicaba en cultivos de maíz, soja, trigo, algodón, arroz, vid, alfalfa y otros.

La principal objeción al uso del dicamba se refiere a su diseminación indiscriminada (*drift*) que afecta cultivos aledaños sensibles al dicamba. También hay preocupación por la aparición de malezas resistentes al herbicida, tal como ocurre también con el glifosato (ver abajo).

Como en el caso del glifosato descrito a continuación, Monsanto ha desarrollado especies de soja y algodón genéticamente modificadas para hacerlas inmunes al dicamba, ya que, como especies de hojas anchas, ambos cultivos son en principio susceptibles.

### **Glifosato**

Los fosfonatos son derivados del ácido fosforoso, cuya fórmula química es  $\text{PO}_3\text{H}_3$  y cuya estructura se muestra en la Figura 122.



*Figura 122. Estructura del ácido fosforoso*

Los átomos de hidrógeno marcados en rojo son ácidos, pero el marcado en azul no lo es, con lo cual el ácido fosforoso puede ceder hasta dos protones. Los fosfonatos se forman por reemplazo del átomo de hidrógeno unido al fósforo por un átomo de carbono. Se genera así una unión P-C.

El plaguicida de este tipo más importante es sin duda el glifosato, que resulta de condensar el aminoácido glicina con el ácido fosforoso a través de una molécula de  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  tal como se muestra en la Figura 123 (el grupo que media es  $-\text{CH}_2-$  que en la figura aparece ente P y N como una V abierta)

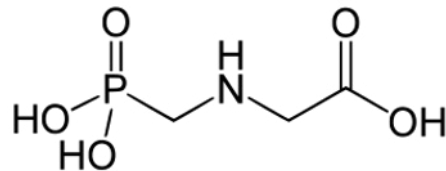


Figura 123. Estructura química de la molécula de glifosato

El glifosato inhibe una enzima involucrada en el crecimiento de plantas, hongos y bacterias, pero que está ausente en animales. Se absorbe a través de las hojas, por lo que es un herbicida de amplio espectro que se usa como desmalezador. Fue sintetizado por John Franz en 1970, en la firma Monsanto, y alcanzó gran difusión cuando se usó como parte de un paquete que incluía semillas de soja transgénica resistente al glifosato, la siembra directa y el herbicida *Roundup*, un preparado que contiene glifosato como principio activo y otros ingredientes.

La producción global de glifosato escaló desde unas 700.000 toneladas anuales alrededor de 2010 hasta más de un millón de toneladas en 2024. El consumo en la Argentina está en el orden de 70.000 a 100.000 toneladas anuales (estimación grosera).

La respuesta ambiental al uso masivo de glifosato es un tema en evolución. Se sabe que están aumentando las malezas resistentes al glifosato, con lo que se incurre en la mala práctica de aumentar la dosis por hectárea del herbicida; eso ocurre especialmente en la Argentina.

Por otra parte, sigue abierto el debate sobre el impacto del glifosato y de las formulaciones que lo contienen sobre la salud humana. Los métodos para estudiar este tema incluyen el estudio de efectos sobre animales experimentales y estudios epidemiológicos.

La IARC (*International Agency for Research on Cancer*), que depende de la Organización Mundial de la Salud, informa sobre la peligrosidad intrínseca de las sustancias, no sobre el riesgo toxicológico en las condiciones de uso. La IARC clasificó al glifosato en 2015 como “Grupo 2A: probablemente carcinogénico para humanos”. Para ello se basó en la evaluación de la evidencia epidemiológica en humanos, centrada especialmente en linfoma no Hodgkin que consideró “limitada”, de los estudios con animales de laboratorio que considero brindaba información “suficiente” y en la existencia de evidencia fuerte

de genotoxicidad y estrés oxidativo. La IARC no analiza el tema de la dosis necesaria para producir esos efectos.

En contraposición, los organismos regulatorios como la *Environmental Protection Agency* de EE.UU. y sus análogas de Canadá y la Unión Europea hacen evaluación de riesgo, considerando dosis, exposición, toxicocinética, etc. y concluyen que no hay evidencias suficientes de carcinogenicidad en humanos.

Monsanto fue adquirida por Bayer, y esta firma enfrenta ahora muchos juicios, especialmente en EE.UU. Por un lado, litigios por daños causales a la salud, promovidos por individuos (habitualmente jardineros o agricultores) que alegan haber contraído linfomas no Hodgkin y por otro lado, litigios por no incluir en su etiquetado advertencias sobre posible carcinogenicidad (monetariamente, los más importantes). En Argentina hay juicios en curso, en particular en Pergamino, en el que los litigantes son pobladores de “barrios fumigados”.

La carcinogenicidad del glifosato ha sido motivo de fuertes debates en la Argentina. En particular, el Dr. Andrés Carrasco, prestigioso médico investigador de CONICET que llegó a presidirlo, publicó en 2010 un trabajo (Paganelli y col. 2010) que mostraba que la exposición al glifosato de embriones de rana (*Xenopus laeVis*) afectaba una serie de marcadores que conducían a deformaciones craneales en etapas posteriores de desarrollo del embrión.

Por su parte, la página web del Observatorio de los Derechos de los Pueblos Indígenas y Campesinos, de la Facultad de Ciencias Sociales de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires reproduce la información de un estudio epidemiológico en la provincia de Santa Fe. Ese estudio da cuenta de que la probabilidad de contraer cáncer aumenta aproximadamente 2,5 veces en la región de pueblos que sufren los efectos de las fumigaciones con agroquímicos en comparación con el resto del país. Existe pues una fuerte controversia con dispares miradas sobre el tema.

Lo que sí está claro es que la aplicación de glifosato debe hacerse bajo protocolos estrictos, para proteger la salud de los trabajadores y de los pobladores de las zonas aledañas a los campos fumigados.

## Bibliografía

Abubakar, Y. Y col. (2020), Pesticides, History and Classification. Capítulo 2 en *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*. Elsevier. Páginas 29-42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>.

Álvarez J.D. (2016), Gerhardt Schrader. <https://cbrn.es/?p=465>

Buckingham Jr., W. (1982) *Operation Ranch Hand. The Air Force and the Herbicides in South East Asia 1962-1971*. Office of US Air Force History, Washington D.C. <https://web.archive.org/web/20161123145823/http://www.afhso.af.mil/shared/media/document/AFD-100928-054.pdf>.

Cleveland, C.C y Liptzin, D. (2007). C:N:P stoichiometry in soil: is there a “Redfield ratio” for the microbial biomass? *Springer Nature* **85**, 235-252.

Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP). Texto y Anexos. Revisado en 2019.

Di Genova, F. (2021). El primer enemigo de los mosquitos: la curiosa historia del espiral. Diario La nación 12 de febrero de 2021. [https://www.lanacion.com.ar/lifestyle/el-primer-enemigo-de-los-mosquitos-la-curiosa-historia-del-espiral-nid12022021/?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.lanacion.com.ar/lifestyle/el-primer-enemigo-de-los-mosquitos-la-curiosa-historia-del-espiral-nid12022021/?utm_source=chatgpt.com)

Liu, Ch., Sakimoto K.K., Colón, B.C y Nocer, D.G. (2017). Ambient nitrogen reduction cycle using a hybrid inorganic–biological system. *Proceedings of the National Academy of Science (PNAS)* 114 (25) 6450-6455. <https://doi.org/10.1073/pnas.1706371114>

Durruty, Ana Victoria (1993). *Salitre, harina de luna llena*. Atofagasta, Chile.

Martiny A.C., Vrugt J.A. y Lomas M.W. (2014). Concentrations and ratios of particulate organic carbon, nitrogen, and phosphorus in the global ocean. *Scientific Data* 2014 Dec 9;1:140048. doi: [10.1038/sdata.2014.48](https://doi.org/10.1038/sdata.2014.48).

Matsuo, N. (2019). Discovery and development of pyrethroid insecticides. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **95**, 378-400.

- O'Connor, B. (2001) The origins and development of the British coprolite industry. *Mining history: The Bulletin of the Peak District Mines Historical Society* **14(5)**, 46-57. Ver: <https://pdmhs.co.uk/MiningHistory/Bulletin%2014-5%20-%20The%20Origins%20and%20Development%20of%20the%20British%20Coprolite%20Industry.pdf>.
- Paganelli A., Gnazzo V., Acosta H., López S.L. y Carrasco A.E. (2020). Glyphosate-Based Herbicides Produce Teratogenic Effects on Vertebrates by Impairing Retinoic Acid Signaling. *Chemical Research in Toxicology* **23**, 1586–1595.
- Peterson, G.E. (1967). The discovery and development of 2,4-D. *Agricultural History* **41(3)**m 243-254.
- National Toxicology Program, Department of Health and Human Services (2021). Report on Carcinogens, Fifteenth Edition, Toxaphene. <https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/roc/content/profiles/toxaphene.pdf>
- Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER) (2016). Final Opinion on Potential risks to human health and the environment from the use of calcium cyanamide as fertilizer. Ver: [https://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/environmental\\_risks/docs/scher\\_o\\_169.pdf](https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_169.pdf)
- ATSDE en español. ToxFAQs™ – Aldrina y dieldrina (Aldrin and Dieldrin) [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts1.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts1.html)
- WHO (2024). World malaria report 2024. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240104440>
- Wood, S. y Cowie, A. (). A Review of Greenhouse Gas Emission Factors for Fertiliser Production. *Informe para IEA Bioenergy Task 38*. Ver: <http://large.stanford.edu/courses/2014/ph240/yuan2/docs/wood.pdf>.
- Zhou, M., Li, Y., Yao, XL. *et al.* (2024). Inorganic nitrogen inhibits symbiotic nitrogen fixation through blocking NRAMP2-mediated iron delivery in soybean nodules. *Nature Communications* **15**, 8946. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-53325-y> y <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>

# Capítulo 8

## LA INDUSTRIA DEL FRÍO

### De la minería a la cosecha y de la cosecha a la fabricación de hielo

La industria del frío es en la actualidad una actividad de suma importancia para la humanidad. Gracias a ella podemos conservar y transportar alimentos perecederos por mucho tiempo. También la industria farmacéutica se beneficia con las cadenas de frío que le permite elaborar fármacos y vacunas, transportarlos y conservarlos hasta su uso. En la actualidad se dispone de tecnologías que permiten alcanzar temperaturas extremadamente bajas, adecuadas como para obtener helio líquido, inferiores a  $-270^{\circ}\text{C}$ , que se usan para enfriar imanes y para otros fines.

Históricamente el desarrollo de la industria del frío estuvo asociado a la disponibilidad de hielo primero, y después a la posibilidad de fabricarlo. Solo más recientemente se volvió importante también como elemento refrigerante el hielo seco, que es dióxido de carbono sólido, y que permite enfriar sustancias hasta  $-78^{\circ}\text{C}$ . Para alcanzar temperaturas aun más bajas se usa el nitrógeno líquido, como discutimos más abajo, e incluso helio líquido.

Los seres humanos aprovecharon los hielos de las montañas en lo que fueron los primeros pasos de la industria del frío. Se hacía verdadera minería de hielo, recogiénolo en la montaña y trasladándolo a las ciudades. Los registros más antiguos se remontan a la antigua Persia (actual Irán), en la que se conservaban bloques de hielo en pozos recubiertos con paja y arcilla.

Ya en épocas más recientes, las conservadoras de hielo eran cajas de madera. En el siglo XIX, Frederic Tudor, un comerciante de Boston en EE.UU. comenzó a enviar grandes bloques de hielo hacia el sur, al Caribe y a Sudamérica. Para ello optimizó la aislación con cámaras de doble pared, en las que el aire interior hacía de aislante.

También se ha visto en los glaciares una fuente de agua dulce para regiones desérticas. El empresario saudí Mohammed bin Faisal creó en 1970 la empresa *Iceberg Transport International* para transportar gigantes icebergs desde la Antártida hasta Arabia Saudita. Si bien la empresa no prosperó, los glaciares siguen siendo apetecibles montañas de agua dulce.

La minería del hielo fue después seguida por la cosecha de hielo. En este caso el campo de recolección era la superficie helada de lagos o arroyos cuando el espesor alcanzaba un valor adecuado. Se cortaban grandes trozos de hielo y se los almacenaba en cajas aislantes. Es bien conocida la casa de hielo que construyó George Washington en las riberas del río Potomac para almacenar hielo en invierno y disfrutarlo en verano.



*Figura 124. La casa de hielo de George Washington. Fuente: <https://www.mountvernon.org/the-estate-gardens/ice>*

Finalmente, la recolección de hielo fue suplantada por otros medios –físicoquímicos- de enfriamiento. La historia es larga, y va acompañando al desarrollo de la Físicoquímica.

No es fácil sacar calor de un cuerpo frío. Las leyes de la Termodinámica indican que el calor fluye naturalmente desde el cuerpo más caliente hacia el cuerpo más frío. Por eso es fácil calentar agua, pero no tanto enfriarla.

## Los comienzos de las tecnologías de enfriamiento

Un hallazgo de significancia lo hizo Robert Boyle, en Inglaterra en 1662. Boyle se asocia al surgimiento de la Química como disciplina científica, a través de sus ideas publicadas en el libro *The Skeptical Chymist*. Boyle descubrió que un gas comprimido se enfría si se lo dejar expandir. Este simple hallazgo está presente en las tecnologías actuales de enfriamiento.

Otro descubrimiento sencillo abrió las puertas al logro de temperaturas inferiores a los  $0^{\circ}\text{C}$ . Si al agua líquida en equilibrio con hielo, es decir a  $0^{\circ}\text{C}$  se le agregan sales, deja de estar en equilibrio con hielo a  $0^{\circ}\text{C}$ ; el equilibrio se alcanza a temperaturas más bajas, y por eso el hielo se va fundiendo, para lo cual necesita tomar calor, y la temperatura va bajando hasta que se alcanza el nuevo punto de equilibrio. Éste es un fenómeno ahora muy conocido, descrito en los textos de Química General como descenso crioscópico. Usando este método, otro químico inglés muy famoso, Michael Faraday pudo alcanzar temperaturas de  $-17^{\circ}\text{C}$ .

Un hecho fundamental para los desarrollos modernos es el enfriamiento que acompaña a la evaporación de un líquido; la cantidad de calor requerida para ello es importante. William Cullen en Escocia en 1748 fue el primero que demostró la capacidad de enfriar objetos aprovechando la evaporación de un líquido volátil. Enfriando agua mediante la evaporación de éter consiguió producir hielo.

Las heladeras, congeladores y equipos de acondicionamiento del aire aprovechan estos fenómenos mediante el ciclo de refrigeración por compresión. Un refrigerante comprimido se expande en un serpentín y enfría el receptáculo en el cual se encuentra. Luego, ya fuera del ambiente a refrigerar, el refrigerante expandido es comprimido con un compresor al tiempo que se lo enfría a temperatura ambiente y es reinyectado en la región que debe enfriar. El ciclo repetido muchas veces permite alcanzar temperaturas bajas en el entorno del circuito donde se expande el gas. James Harrison en Australia patentó este proceso en 1856, lógicamente en una versión muy primitiva.

## La búsqueda de refrigerantes

La evolución tecnológica de los componentes electromecánicos de los refrigeradores y equipos de acondicionamiento de aire está lejos del ámbito de la Química y no es tema de este libro. Solo conviene mencionar al pasar el nombre de Carl von Linde, inventor alemán que fabricó en 1870 el primer refrigerador por compresión. Lo que sigue se centra en la historia de la búsqueda de las sustancias volátiles empleadas para refrigerar.

El punto de ebullición a presión atmosférica de un refrigerante ideal debe estar entre  $-10$  y  $-40^{\circ}\text{C}$ ; además, el refrigerante ideal debe ser estable, no debe ser inflamable ni tóxico ni corrosivo. Ninguna de las primeras sustancias empleadas reúne todas estas condiciones. Se muestra a continuación el listado de sustancias empleadas en los comienzos de la industria del frío y sus puntos de ebullición (en el caso del dióxido de carbono, su sólido, el conocido hielo seco, no entra en ebullición sino que pasa directamente a gas; en términos químicos, sublima a  $-78,4^{\circ}\text{C}$ ).

### Puntos de ebullición de los primeros refrigerantes

| Refrigerante       | Fórmula                                     | Punto de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ , 1 atm) |
|--------------------|---|---|
| Éter etílico       | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ | $-34,6$   |
| Cloruro de metilo  | $\text{CH}_3\text{Cl}$                      | $-24,2$   |
| Dióxido de azufre  | $\text{SO}_2$                               | $-10$   |
| Amoníaco           | $\text{NH}_3$                               | $-33,3$   |
| Dióxido de carbono | $\text{CO}_2$                               | $-78,4$ (sublima)                                 |

La primera sustancia empleada fue dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). A pesar de ser corrosivo y tóxico, se lo empleó a partir de 1870 y hasta 1930. El éter etílico, ya mencionado, solo se usó en los comienzos, y nunca en escala industrial; es muy inflamable. La misma desventaja sumada a su toxicidad presenta el cloruro de metilo, usado en la década de 1920. El amoníaco reúne excelentes propiedades desde el punto de fluido de refrigeración, pero debe ser manipulado con cuidado por ser tóxico y de fuerte olor. En la industria estos inconvenientes pueden manejarse con prácticas adecuadas y por ese

motivo se lo sigue usando, no así en refrigeradores familiares o equipos de aire acondicionado. Del dióxido de carbono hablaremos después; a comienzos del siglo XX no era una opción viable porque el sólido sublima a muy baja temperatura.

### ***Los clorofluorocarbonos (CFC)***

A fines de la década de 1920, en General Motors decidieron encarar la búsqueda de un refrigerante que fuera eficaz (con un punto de ebullición entre  $-10$  y  $-40^{\circ}\text{C}$ ), estable, no tóxico, no corrosivo ni inflamable. Le encargaron la búsqueda a Thomas Midgley Jr., el mismo que estuvo involucrado en el desarrollo del tetraetilplomo unos años antes (ver Capítulo 6). La estrategia, en las palabras del propio Midgley, fue la siguiente (traducción propia):

*...Decidí traer a la mesa a la tabla periódica. Tal vez la volatilidad podía vincularse de alguna forma con ella. Lleva solo una fracción de segundo ver que esto es cierto. Los elementos en el lado derecho [de la tabla periódica] son los únicos que forman compuestos suficientemente volátiles para nuestros propósitos. De hecho, se necesitaba considerar solo cierto número de éstos. Los compuestos volátiles de boro, silicio, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, telurio y yodo son todos demasiado inestables y tóxicos para ser tenidos en cuenta. Los gases inertes<sup>55</sup> tienen un punto de ebullición demasiado bajo. Miremos ahora los restantes elementos. Todos los refrigerantes habían sido hechos por combinación de estos elementos. La inflamabilidad disminuye de izquierda a derecha. La toxicidad disminuye (en general) desde los elementos pesados de abajo hasta los elementos más livianos de arriba. Estas dos propiedades deseadas apuntaban al flúor...*

*...[finalmente] seleccionamos al dicloromonofluorometano para comenzar la tarea experimental.*

El resultado fue muy exitoso. Desde el punto de vista económico, revolucionó la industria de la refrigeración. Por su impacto, Midgley recibió la prestigiosa Medalla Perkin de la *American Chemical Society*. En esa ocasión Midgley reconoció la crucial participación en el desarrollo de los freones de

55 Se refiere a los ahora llamados gases nobles, como helio y argón, que están en el extremo derecho de la tabla periódica. En 1930 no se conocía ningún compuesto químico de esos elementos, por lo que se los solía llamar gases inertes. Más tarde se encontró que formaban compuestos químicos en condiciones adecuadas, por reacción con oxidantes poderosos.

Albert L. Henne. El párrafo citado arriba está tomado de la conferencia que dictó cuando le otorgaron la medalla.

El descubrimiento fue propiedad de *General Motors* y de su Subsidiaria *Frigidaire*. Pero pronto *General Motors* se asoció con E.I. DuPont de Nemours, y *Freon* fue marca registrada de esta compañía. Eventualmente, la propiedad de la marca paso a su subsidiaria, *Chemours*.

## Cuadro

### La fábrica de hielo *La Morocha*

Tal vez la más tradicional de las fábricas de hielo de Buenos Aires sea *La Morocha*, con entrada en Mercedes 426 (a metros de la Avenida Avellaneda), en el barrio de Floresta. Fue inaugurada en 1913, y ciento doce años después sigue ofreciendo hielo en cilindros y en barras. Ahora también ofrece hielo seco.



*Figura 125. Fábrica de hielo La Morocha. A la izquierda, vista histórica. A la derecha, vista actual Fuente: página web de la empresa. <https://sites.google.com/view/hielolamorocha/inicio>*

El surgimiento, apogeo y caída de los freones es otro ejemplo del ciclo entre necesidades, tecnología en respuesta a las necesidades, respuesta ambiental a la nueva tecnología, etc. La novedad con respecto a varios casos anteriores es que ahora, en la actual aldea global, las repuestas ambientales pueden conducir a catástrofes también globales.

Los primeros indicios de la capacidad del hombre para alterar globalmente su ambiente surgieron del análisis del destino final de los freones liberados a la atmósfera. F. Sherwood Rowland fue el primero que advirtió ese desconocimiento. Recuerda Rowland (fragmentos de su discurso en ocasión de recibir el Premio Nobel; traducción propia):

*La aparición en la atmósfera de una nueva molécula, hecha por el hombre genera un desafío científico para la química. ¿Se sabía lo suficiente acerca del comportamiento fisicoquímico en condiciones atmosféricas de moléculas como  $\text{CCl}_3\text{F}$ , como para permitir predecir su destino una vez liberada al ambiente? En 1973 incluí un estudio predictivo de la química atmosférica del  $\text{CCl}_3\text{F}$  además de la continuación de otros estudios ya en marcha, en mi propuesta anual a la Comisión de Energía Atómica de EE.UU., que había subsidiado mis investigaciones acerca de trazadores radiactivos desde 1956.*

Habían pasado décadas descargando esa sustancia a la atmósfera antes de que se planteara el estudio de su destino ambiental. La respuesta que obtuvo Rowland fue:

*La respuesta a nuestra pregunta científica original fue que el destino eventual de las moléculas de CFC es la fotodisociación en la estratósfera media con liberación de átomos de cloro, pero con una vida media de décadas.*

Y se preguntaba:

*¿Cuál es el destino de estos átomos de cloro a una altitud de 30 km?*

Y responde de inmediato que el átomo de cloro ataca a la molécula de ozono, generando el radical ClO y una molécula de  $\text{O}_2$ . A su vez el ClO se descompone produciendo de nuevo un átomo de cloro que

ataca a otra molécula de ozono. Se constituye así una cadena de destrucción de ozono que se puede repetir 100.000 veces antes de que el átomo de cloro sea consumido por otros procesos. Sobre este tema dice Rowland:

*Cuando la eficiencia catalítica de alrededor de 100.000 moléculas de ozono removidas por cada átomo de cloro se acopla con la liberación anual a la atmósfera de alrededor de un millón de toneladas de CFCs, la pregunta originariamente de interés científico se convierte en un problema ambiental global muy significativo –la disminución del ozono estratosférico por el cloro contenido en los clorofluorocarbonos.*

Esa disminución no es un problema menor, ya que el ozono es el filtro atmosférico que remueve radiación UV de longitud de onda corta de la radiación solar, impidiendo que ese componente dañino para los seres vivos llegue a la superficie terrestre.

La inercia química y la estabilidad de los freones, las mismas cualidades que en su descubrimiento fueron evaluadas como excelentes, resultaron ser las responsables de causar serios problemas en el funcionamiento de la atmósfera. En capítulos anteriores describimos la contaminación atmosférica en los comienzos de la primera revolución industrial asociada con la quema de carbón o con la producción de azufre, que daban al paisaje un aspecto dantesco. Dantesco, pero localizado. Ahora estábamos frente a un fenómeno totalmente distinto: la posibilidad de estar destruyendo uno de los mecanismos del funcionamiento de la atmósfera como protección frente a radiación ultravioleta solar de alta energía. Ya no estamos hablando del efecto directo de la acción humana sobre los organismos vivos; es ahora una interferencia con los delicados mecanismos fisicoquímicos que controlan el funcionamiento de nuestro ambiente.

La escala global del fenómeno queda bien ilustrada por el mismo Rowland:

*El tiempo promedio de una molécula para mezclarse desde el hemisferio norte al hemisferio sur o viceversa ... es aproximadamente 15 meses. Por lo tanto, en promedio una molécula de CFC se mezcla de ida y vuelta entre el hemisferio norte y el hemisferio sur 20 a 40 veces o más antes de su descomposición final en la estratósfera,*

... La sorpresa más grande en esta historia del CFC y el ozono fue revelada en la primavera de 1985 con el descubrimiento de Joe Framan y sus colegas del British Antarctic Survey de pérdidas masivas de ozono en primavera sobre su Estación de Halley Bay, Antártida (latitud 75,5°S).

El trabajo de Rowland fue realizado en colaboración con el mexicano Mario Molina en la Universidad de California en Irvine y por ese trabajo les fue otorgado el Premio Nobel en 1984. La identificación del problema del ozono también marcó fuertemente la necesidad de enfoques interdisciplinarios. El Premio Nobel otorgado a Molina y Rowland fue también compartido con un meteorólogo neerlandés, Paul J. Crutzen,<sup>56</sup> quien desarrolló los modelos atmosféricos necesarios para comprender la química de la estratósfera. La complejidad de la dinámica atmosférica lo muestra el hecho de que el ozono disminuyera más fuertemente en la región austral próxima al Polo Sur.

56 Paul Crutzen fue también quien propuso que hemos entrado en una nueva era geológica, el Antropoceno.

La disminución del ozono estratosférico ocurrió esencialmente en la década de 1980, como puede apreciarse en la Figura 126. Las primeras mediciones son de 1956, y el año siguiente, en el marco de las actividades del Año Geofísico Internacional, se implementó un programa de mediciones.

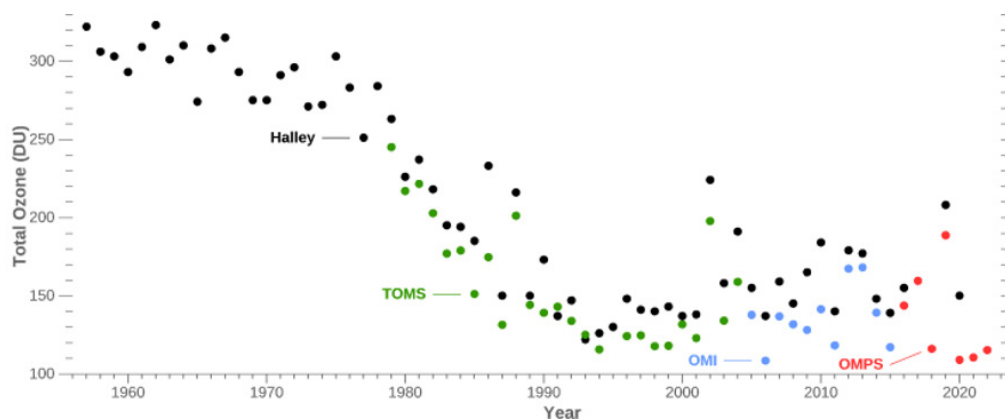
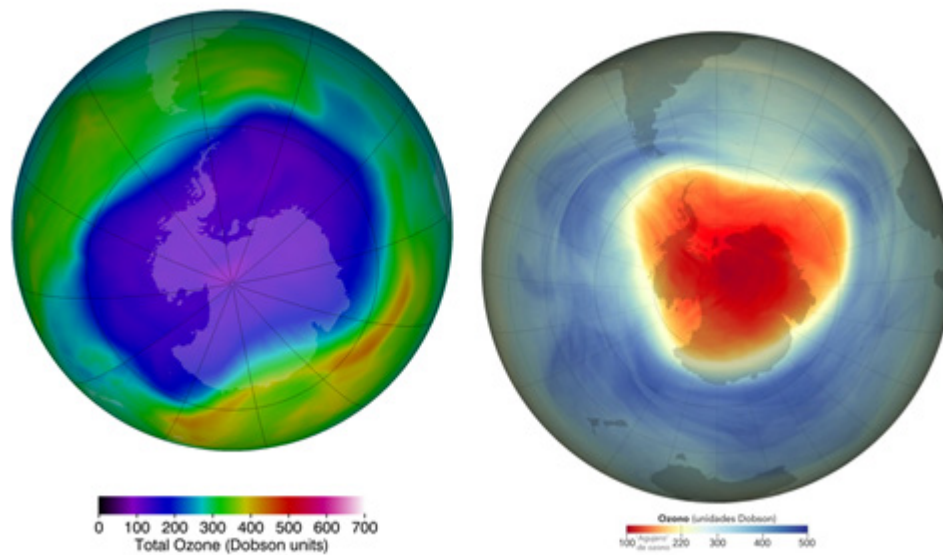


Figura 126. Los niveles de ozono estratosférico, en unidades Dobson, desde 1956 hasta 2020. Los puntos en negro son mediciones realizadas a baja altitud en el Observatorio Halley, establecido por Gran Bretaña en la Antártida. Los puntos en verde son mediciones satelitales en la estratosfera, realizadas con el espectrómetro de Monitoreo Total de Ozono (TOMS, por su sigla en inglés). Los puntos en azul son mediciones con el Ozone Monitoring Instrument (OMI), y los puntos en rojo fueron medidos con el Ozone Mapping and Profiler Suite (OMPS). [http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/history\\_SH.html](http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/history_SH.html)

La preocupación ante estas mediciones condujo a la firma en 1987 del Protocolo de Montreal sobre sustancias que disminuyen la capa de ozono. El protocolo listaba los compuestos químicos que destruían la capa de ozono e indicaba que su producción y uso debían ir disminuyendo hasta su eliminación total según un cronograma preestablecido. Las sustancias incluidas contenían átomos de cloro y también de bromo, dado que los átomos de bromo también eran capaces de destruir el ozono.

La Figura 126 muestra que en la década de 1990 la capa se estabilizó, y las mediciones durante el siglo XXI sugieren un cierto grado de recuperación, pero con mucha dispersión. La recuperación se ve más claramente en la Figura 127 que compara las imágenes tomadas (a) en el momento de máxima degradación de la capa de ozono, entre el 7 de septiembre y el 13 de octubre de los años 2006, y (b) en 2024 (los códigos de colores son diferentes). La disminución de la zona con adelgazamiento es notable, aunque el área en 2024 sigue siendo muy grande. Las estimaciones sugieren que se puede alcanzar la recuperación plena hacia 2060 (220 unidades Dobson)



*Figura 127. La disminución de la capa de ozono sobre Antártida el 24 de septiembre de 2006(izquierda) y entre el 7 de septiembre y el 13 de octubre de 2024 (derecha). Las imágenes usan un método convencional de representación, en la que los colores representan distintos niveles de ozono, según muestran las escalas. Notar que el código de colores es distinto en cada escala. [http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/Scripts/big\\_image.php?date=2006-09-24&hem=S](http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/Scripts/big_image.php?date=2006-09-24&hem=S)*

La concentración de ozono en la atmósfera se mide en las llamadas unidades Dobson, DU. Si nos imaginamos que con el ozono presente en la estratósfera armamos una columna de ozono puro a 1 atmósfera de presión, ¿qué altura tendría esa columna? 1DU equivale a una columna de 10 micrometros de altura, de forma que un valor típico, como 300 DU corresponderían a una columna de 3 mm de altura. Las mediciones se realizan actualmente desde satélites, usando espectrómetros que miden la radiación que absorbe o que emite el ozono.



*Figura 128. Arriba: Carátulas del primero (1985) y del último a la fecha (2022) informes Scientific Assessments of Ozone Depletion de la World Meteorological Organization (WMO) y del United Nations Environment Programme (UNEP). Abajo: Mario J. Molina (izquierda), F. Sherwood Rowland (centro) y Paul Crutzen (derecha)*

La historia de la disminución del ozono estratosférico parece ser una historia con final feliz. La proscripción de los CFC parece haber sido eficaz: las mediciones más recientes parecen indicar una nivelación de las concentraciones de ozono. ¿Podremos repetir este éxito en otros desafíos?

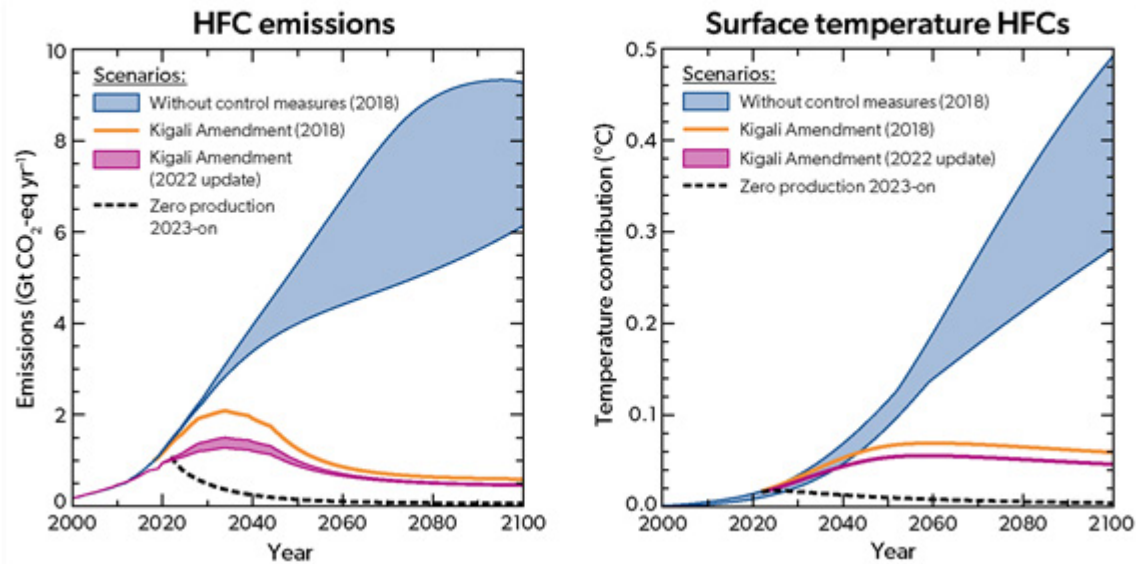
### **Los refrigerantes después del Protocolo de Montreal**

La historia no termina con la eliminación de los CFC. Los sustitutos desarrollados como refrigerantes fueron los llamados HFC (que contienen H y F unidos a los átomos de C) y HCFC (que contienen H, Cl y F unidos a los átomos de C). A pesar de que los HCFC contienen átomos de cloro, estos compuestos se destruyen en la troposfera y no alcanzan la estratósfera.

Pero nuevamente apareció otra respuesta ambiental a la nueva tecnología: los nuevos compuestos son potentes gases de efecto invernadero y contribuyen significativamente al calentamiento global.

En 2016 se redactó en Kigali (Ruanda) una enmienda al Protocolo de Montreal que busca la eliminación gradual de estos nuevos refrigerantes. En este caso, la historia se está desarrollando en nuestros días. Esta enmienda entró en vigencia en 2019, y en 2022 se hizo una actualización de las recomendaciones.

Los posibles escenarios relativos al calentamiento producido por estos nuevos refrigerantes se muestran en la Figura 129. Allí se muestra por un lado posibles escenarios de la evolución de las emisiones de estos gases y por otro los correspondientes incrementos en la temperatura global que acompañarían a esos escenarios. Las emisiones se miden en giga toneladas de dióxido de carbono que producirían el mismo calentamiento, por año.



*Figura 129. A la izquierda, emisiones de HFCs, medidas en gigatoneladas de CO<sub>2</sub> equivalente por año; a la derecha, contribución al incremento de temperatura correspondiente a los escenarios de la figura anterior. Fuente: NOAA 2022.*

Se muestran abajo las características de los refrigerantes de la era CFC y post CFC; se incluye algunas sustancias que cumplen con los requisitos de la enmienda de Kigali.

### Puntos de ebullición de refrigerantes modernos

| Refrigerante             | Fórmula                          | Punto de ebullición (°C, 1 atm) | Comentarios  |
|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--|
| <b>Freón-12</b>          | $\text{CCl}_2\text{F}_2$         | -29,8                           | Muy usado en heladeras y autos (1930–1990).                          |
| <b>Freón-22</b>          | $\text{CHClF}_2$                 | -40,8                           | Aire acondicionado; prohibido por Montreal.                          |
| <b>R-134<sup>a</sup></b> | $\text{CH}_2\text{FCF}_3$        | -26,3                           | Sustituyó al Freón-12; alto potencial de calentamiento global (GWP). |
| <b>R-1234yf</b>          | $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ | -29,5                           | Bajo GWP; actual estándar en autos nuevos.                           |
| <b>Isobutano</b>         | $\text{C}_4\text{H}_{10}$        | -11,7                           | Inflamable, pero muy usado hoy en heladeras domésticas.              |
| <b>Propano</b>           | $\text{C}_3\text{H}_8$           | -42,1                           | Excelente eficiencia; limitado por inflamabilidad.                   |

### La refrigeración a bajas temperaturas

La temperatura más baja posible es  $-273,15^\circ\text{C}$  (el cero absoluto, 0 K). A medida que los científicos fueron aprendiendo a alcanzar temperaturas cada vez más bajas, fueron apareciendo nichos para el uso de esas temperaturas

El  $\text{CO}_2$  tiene la ventaja de ser muy abundante, no tóxico ni inflamable ni corrosivo, pero la temperatura de sublimación muy baja obliga a trabajar a presiones elevadas. Se lo usa en la actualidad como refrigerante sólido (hielo seco) para mantener bajas temperaturas, por ejemplo para conservar helados y medicamentos en su transporte final antes de su uso o consumo. En términos absolutos, la temperatura de sublimación del hielo seco es 195 K; está todavía lejos del cero absoluto.

Para diversos fines industriales se usa nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) líquido. La temperatura de ebullición es en este caso  $-196^\circ\text{C}$  o 77 K. Los usos más conocidos son la conservación de material biológico como óvulos o esperma; es así que se usa en las técnicas de inseminación artificial de ganado vacuno. El nitrógeno

líquido se obtiene licuando aire con técnicas fisicoquímicas y después separando el nitrógeno del oxígeno por destilación fraccionada. El nitrógeno líquido es un refrigerante de importancia industrial. La obtención por primera vez de aire líquido la logró en 1895 Carl von Linde, usando una cascada de procesos de compresión, expansión con enfriamiento, nueva compresión del gas enfriado y así sucesivamente

¿Cuál es la temperatura más baja alcanzada hasta ahora? Se ha alcanzado prácticamente el cero absoluto, a sólo unos nanokelvins ( $1 \text{ nK} = 0,000000001 \text{ K}$ ) por encima. Un poco más pedestre es el caso del helio líquido que, si bien no es un refrigerante de uso industrial masivo, se emplea para refrigeración de máquinas muy especiales a temperaturas del orden de 4 K. El helio fue licuado por primera vez por Heike Kammerling Onnes en los Pises Bajos en 1908. En 1913 Kammerling Onnes recibió el premio Nobel de Física por sus investigaciones en las características de la materia a bajas temperaturas que permitieron la producción del helio líquido.

### **Bibliografía**

Garret, A.B. (1962). The flash of genius. 4: Thomas Midgley and Albert L. Henne. *Journal of Chemical Education* **39**, 361.

NASA Ozono Watch. National Aeronautics and Space Administration, Goddard Space Flight Center). [http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/history\\_SH.html](http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/history_SH.html)

NOAA (2022). National Oceanic and Atmospheric Administration: *Scientific assessment of ozone depletion 2022* <https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/2022/executivesummary/#section-5>

Rowland, F. Sherwood (1995). Nobel Prize Lecture, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/rowland/lecture/>

Van Delft, D. (2007) *Freezing Physics*. Edita Knaw, Amsterdam. 664 páginas.

# Capítulo 9

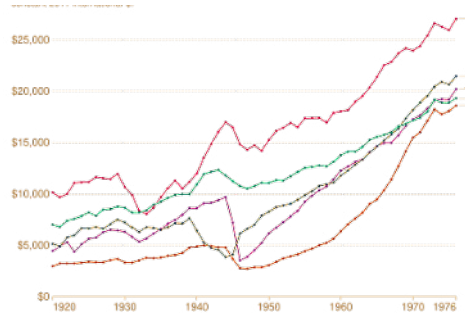
## LA ERA DE LAS REGULACIONES AMBIENTALES

### El mundo después de la Segunda Guerra Mundial

Los capítulos previos mostraron que los procesos químicos que se desarrollaron a partir de la primera revolución industrial trajeron grandes beneficios a la humanidad, en forma de todo tipo de sustancias que contribuyeron al desarrollo y al bienestar de la gente. Ese desarrollo de la industria química sin embargo también condujo a accidentes y aun catástrofes, a la liberación al ambiente de sustancias tóxicas o nocivas, al consumo excesivo de recursos naturales como el agua y al consumo de grandes cantidades de energía. También mostraron que los productos manufacturados eran a veces peligrosos o generaban riesgos al ambiente o a la salud de seres humanos, de animales o de vegetales.

Lógicamente, los químicos y tecnólogos eran conscientes de estos hechos, y a lo largo de los siglos ya se encuentran ejemplos de mejoras tendientes a disminuir el impacto ambiental de los procesos químicos. Para mencionar solo un ejemplo, el proceso Deacon, que mejoraba al proceso Leblanc, disminuía apreciablemente el impacto ambiental de este último (ver Capítulo 4). Las industrias químicas fueron desarrollando cada vez más la idea de que el desecho de un proceso era el insumo de otro; no hay mejor ejemplo de eso que los grandes complejos petroquímicos integrados.

El período posterior a la Segunda Guerra Mundial fue escenario de cambios políticos y económicos que desencadenaron un crecimiento de la economía mundial sin precedentes. Las condiciones las sentó el acuerdo de Bretton Woods que estableció al dólar como moneda de referencia, a su vez atado al patrón oro; también creó el Fondo Monetario Internacional (FMI). En 1945 se creó la Organización de las Naciones Unidas (ONU), con la firma de 51 naciones, sentando las bases para un intento de gobernanza mundial. Al período se lo llamó *la era de oro del capitalismo*. La Figura 130 muestra la evolución del PBI de algunos países en ese período.



**Figura 130. Evolución del PBI entre 1920 y 1976 de algunos países seleccionados: En orden descendiente EE.UU.; Francia; Alemania; Reino Unido y Japón.**

El crecimiento acelerado, centrado esencialmente en los países desarrollados capitalistas se extendió hasta la década de 1970, cuando tuvieron lugar varios acontecimientos importantes: el final del acuerdo de Bretton Woods, una importante crisis de petróleo causada por decisiones de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), y una crisis bursátil. En esa década también tuvo lugar el reemplazo de Taiwán por la República Popular China en la ONU, en 1971. Un año más tarde, “la semana que cambió al mundo”, la visita del presidente de EE.UU. Richard Nixon a China en 1972 marcó el descongelamiento de las relaciones de occidente con China, y en cierta medida dio inicio al acelerado crecimiento de la presencia de China en la escena internacional. Se incorporaban así 800 millones de personas al mundo “visible”; era necesario tener en cuenta ahora a una población mundial muy grande hambrienta de progreso material, con el aumento de consumo que ello implicaba. Ese fenómeno más tarde involucraría a la India y muchos otros países rezagados y/o descolonizados.

El debate económico en ese nuevo mundo que incorporaba países antes marginados quedó claramente explicitado en los enfoques del estudio *The limits of growth* y el del *Modelo Mundial Latinoamericano* mencionados en el capítulo 1.

En simultáneo con el crecimiento económico acelerado en el mundo occidental, en la segunda mitad del siglo XX se volvió evidente que había muchos problemas asociados con la producción masiva de sustancias químicas. Tanto los procesos como los productos presentaban peligros que no estaban bien analizados. No era un tema menor el peligro (eco)toxicológico de los productos manufacturados, de los reactivos empleados y de los intermediarios de proceso. También generaba preocupación la

eficiencia energética de los procesos, la acumulación de residuos y las emisiones a la atmósfera y a los cuerpos de agua, todo ello en una época de crecimiento acelerado de la producción industrial.

En simultáneo con el fin de la era de oro del capitalismo comienza el período en el cual van tomando forma las instituciones y los procedimientos de control y regulación de esos peligros y de los riesgos asociados a la exposición a esos peligros.<sup>57</sup> Como era lógico, ese fenómeno comienza en los países centrales, para irse extendiendo después lentamente a los países menos desarrollados.

Un hito en ese proceso fue la creación de instituciones regulatorias como la *Environmental Protection Agency* (EPA) de EE.UU. EPA fue creada por decreto del presidente Richard Nixon en 1970, ocho años después de la publicación del libro *Silent Spring* de Rachel Carson. La EPA no apareció de la nada, sino que tomó muchas actividades previamente a cargo del *Public Health System*, y también áreas de otros organismos, como el control de plaguicidas del Departamento de Agricultura. Sin embargo, su creación marca un hito por la envergadura que fue tomando a partir de ese momento la regulación ambiental de la actividad productiva. La magnitud actual de la EPA queda reflejada en la cantidad de personal que tenía en 2023: contabilizados como equivalentes a cargos de dedicación completa, superaban los 16.000.<sup>58</sup> Estamos muy lejos de los primeros intentos regulatorios como las actas (leyes) *Alkali Act* de 1863 o *Railways Clauses Consolidation Act* de 1845 en Gran Bretaña, mencionadas en capítulos anteriores.

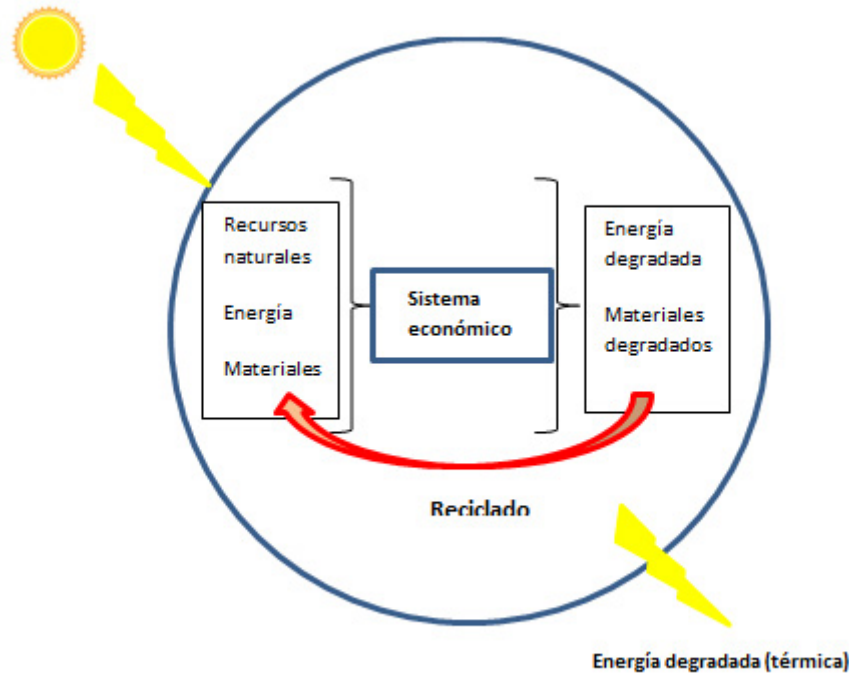
Las preocupaciones de la industria por el impacto de sus modos de producción comenzaron también en la década de 1960. En 1969, antes de la creación de la EPA, la empresa *The Coca Cola Co.* le encargó al *Midwest Research Institute* un estudio que comparara opciones para las botellas a utilizar. El estudio, con el nombre *Resource and Environmental Profile Analysis* (REPA) se centró en el consumo de energía, en el uso de materias primas y en la generación de residuos. Ese estudio es tal vez el primer antecedente de lo que después se dio en llamar evaluación de ciclo de vida (*Life cycle assessment, LCA*), que se discute más abajo.

Los teóricos de la economía también insertaron las consideraciones ambientales en sus análisis y de allí surgió la Economía Ecológica que para algunos autores es sinónimo de Bioeconomía.

57 Es importante la distinción entre peligro (hazard en inglés) y riesgo (risk en inglés). El riesgo resulta de la exposición al peligro. Si no hay exposición, no hay riesgo.

58 Sin embargo, la llegada de Donald Trump a la presidencia por segunda vez está produciendo un serio deterioro en EPA. Es así que en septiembre de 2025 el personal de la EPA ha disminuido un 24%, a algo más de 12.000 empleados, cifra que sigue disminuyendo.

La Bioeconomía es obviamente una rama de la Economía, y en ese sentido reconoce como antecedente la visión de J. Stuart Mill (ver Capítulo 1) de una economía en estado estacionario como objetivo deseable. En su sentido más amplio, la Bioeconomía es una Economía Ecológica, que considera al sistema económico como un subsistema del Sistema Tierra, tal como se muestra en la Figura 131.



*Figura 131. El subsistema económico dentro del Sistema Tierra*

### **Las décadas de las regulaciones y de convenios internacionales ambientales: 1990 y 2000**

A fines del siglo XX también quedó claro que los riesgos toxicológicos de la actividad industrial requerían de acciones coordinadas a nivel mundial. Es así que a comienzos del siglo XXI se suscribieron una serie de convenios para regular o prohibir la fabricación, el transporte o el uso de sustancias pe-

ligrosas. El convenio de Róterdam (2004) regula el transporte transfronterizo de sustancias peligrosas (ver Capítulo 6), el de Estocolmo es específico para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes COPs (2001, ver Capítulo 7) y el de Minamata (2013) es específico para mercurio y sus compuestos (ver Capítulo 5).

La cumbre de Río de 1992, la *United Nations Conference on Environment and Development* marcó también un hito referido al control de las sustancias químicas en función de su toxicidad y posible agresión al ambiente. En el Capítulo 19 de la Agenda 21, los países acordaron: *Desarrollar, para el año 2000, un sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos*. Fue el puntapié inicial para el desarrollo del *Global Harmonized System* (GHS). Este sistema fue desarrollado durante la década siguiente; la primera edición del GHS fue publicada en 2003 por la ONU. Más adelante volveremos sobre GHS.

En esa conferencia de Río de 1992 también se reforzó la necesidad de instrumentos internacionales de gestión ambiental para empresas y organizaciones. Como respuesta, la *International Organization for Standardization* (ISO) creó en 1993 el Comité Técnico ISO/TC 207, encargado de elaborar normas de gestión ambiental, las normas ISO 14000. La primera publicación, ISO 14001, *Sistemas de gestión ambiental*, se realizó en 1996.

¿Cómo se insertó la Argentina en ese contexto de regulaciones? La primera vez que se creó un organismo nacional con rango de secretaría dedicado específicamente al medio ambiente fue en 1973, durante la tercera presidencia de Juan D. Perón. En ese momento se creó la Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente Humano. En los gobiernos siguientes en general se mantuvo el rango de Secretaría, aunque inserta en diversos ministerios y con variados grados de relevancia. Durante la presidencia de Mauricio Macrí tuvo fugazmente rango ministerial, para después volver a ser Secretaría. En la presidencia de Alberto Fernández se creó el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, que fue degradado a Subsecretaría dependiente de la Secretaría de Turismo, Ambiente y Deportes en la presidencia de Javier Milei. Estos vaivenes acompañaron cambios importantes en la prioridad dada a los temas ambientales y en la sanción y aplicación de regulaciones ambientales.

## Tendencias para una producción ambientalmente más amigable

Una de las tendencias más claras en el siglo XXI es el intento de buscar productos bio-basados, en reemplazo de productos provenientes de gas, petróleo y carbón. Desde el punto de vista tecnológico, es posible encontrar sustitutos bio-basados para prácticamente cualquier producto derivado de los combustibles fósiles. El problema principal para la industria son los costos. Una visión más acotada de la Bioeconomía que la descrita como Economía Ecológica la visualiza como un intento de desarrollar una economía basada en materias primas de origen biológico como la biomasa; es el reemplazo de las refinerías de petróleo y gas por las biorrefinerías, descritas más abajo.

Otra de las tendencias centrales de la época es la de analizar el impacto ambiental de un producto industrial teniendo en cuenta todas las etapas involucradas en la obtención del producto, desde la extracción de las materias primas, hasta el destino final del producto y sus desechos, una vez concluida su vida útil. De la misma forma, para un proceso, se analiza el impacto ambiental desde la obtención de los insumos hasta la disposición final de las instalaciones. Es el *Life cycle assessment (LCA)*, análisis de ciclo de vida.

La tercera tendencia clara es la de la economía circular, ya mencionada, que busca reproducir en la producción industrial la característica de los ecosistemas: *nada se desecha, todo se recicla*.

En el ámbito de las industrias químicas estas tendencias desembocaron en la formulación de los principios de la *química verde* descritos más abajo.

### ***Evaluación de ciclo de vida (Life cycle assessment, LCA)***

La metodología LCA toma en cuenta todas las etapas del ciclo de vida de un determinado producto (*de la cuna a la tumba*), desde la etapa de extracción de materias primas hasta la de disposición final, pasando por las etapas de síntesis (proceso productivo) y de uso del material. Los productos de LCA suelen ser dos: un *inventario* de los efectos causados por el proceso o producto, y una *evaluación* de los peligros asociados a esos inventarios. Entre las magnitudes típicamente analizadas por LCA están la energía consumida o las emisiones de gases efecto invernadero.

El REPA mencionado antes era un inventario de ciclo de vida centrado en la generación de sustancias peligrosas. En la década de 1970 se realizaron muchos otros estudios similares, mayormente centrados en el consumo energético. Las otras dimensiones del impacto del proceso productivo desde la cuna hasta la tumba fueron mayormente ignoradas hasta la década de 1980, cuando en Suecia, Suiza y otros países se comenzaron a evaluar aspectos ambientales como emisiones a la atmósfera, acidificación de aguas o suelos y eutrofización; también tomaron importancia los aspectos (eco)toxicológicos.

Un paso crucial lo dio la *Society of Environmental Toxicology and Chemistry* (SETAC) que organizó una serie de talleres internacionales para definir cómo describir de forma estandarizada los peligros (*hazards*) asociados a las sustancias químicas. Los talleres se llevaron a cabo entre fines de la década de 1980 y principios de la de 1990.

Como resultado, en 1991 la SETAC publicó el informe técnico *A Technical Framework for Life-Cycle Assessment*, que sienta precisiones conceptuales y describe metodologías rigurosas. Es así que define con claridad el sentido de la expresión *de la cuna a la tumba* y la necesidad de contar con procedimientos consistentes y transparentes. También distingue claramente entre inventario de ciclo de vida (LCI) y evaluación de ciclo de vida (LCA).<sup>59</sup>

Los procedimientos elaborados por la SETAC buscaban generar un inventario de sustancias peligrosas generadas a lo largo del ciclo de vida, y a evaluar la tecnología a través de los inventarios hallados.

Más abajo hay precisiones sobre el procedimiento de SETAC. Lo importante ahora es tener en claro que una evaluación de ciclo de vida puede hacerse en función de muchos aspectos distintos. En la actualidad es especialmente importante el inventario de emisiones de gases efecto invernadero, en especial dióxido de carbono. De allí se deduce una evaluación del ciclo de vida distinta de la que realiza SETAC.

Los procedimientos de LCA tomaron forma definitiva con la emisión de las normas ISO 14040 de 1997 y 14044 de 2006. La primera describe los principios de LCA y su estructura metodológica, mientras que la segunda detalla los requisitos técnicos y los procedimientos operativos.

59 El nombre original en inglés es Life Cycle Assessment (LCA), cuya traducción más aproximada es Evaluación de Ciclo de Vida. Sin embargo, es muy común encontrar también la expresión Análisis de Ciclo de Vida.

## Química circular

En el Capítulo 4, la Figura 22 mostraba que el proceso Leblanc era eminentemente lineal; cada etapa dejaba sus residuos y las etapas se sucedían una tras otra hasta alcanzar el producto final. En cambio, el proceso Solvay reciclaba sustancias y la transformación de los reactivos en los productos dejaba un solo residuo en la etapa final, el cloruro de calcio. La química circular busca aplicar ese concepto de forma generalizada, minimizando los residuos a través de su reutilización como insumos de otros procesos.

Esta idea conduce no solo a la minimización de residuos; también implica minimizar las materias primas frescas, disminuyendo la dependencia de las industrias extractivas. En los altos hornos por ejemplo se reemplaza la carga de óxidos de hierro provenientes de la minería por chatarra proveniente de la recolección de residuos metálicos.

La recolección de chatarra no es más que un ejemplo de lo que se podría llamar “minería urbana” y está vinculada con el concepto de metabolismo urbano. Este concepto ve a una ciudad como un sofisticado sistema que se alimenta de insumos que le llegan desde afuera, los procesa internamente liberando calor, y finalmente genera residuos que deben ser expulsados del ejido urbano o reprocesados.

- Alimentos
- Agua
- Combustibles para el transporte y para la generación de electricidad)
- Materiales diversos (madera, cemento, papel, vidrio, plásticos, metales)
- Artefactos electrodomésticos, electrónicos, etc.



- Contaminación atmosférica
- Residuos sólidos
- Contaminación el agua
- Ocupación del territorio
- Etc.

*Figura 132. Metabolismo urbano*

El reciclado de la basura urbana se viene practicando desde hace mucho tiempo con materiales como vidrio, metales, papel. Los cartoneros serían mineros urbanos...

El término minería urbana se usa más específicamente para el recupero de metales escasos, raros o preciosos a partir de chatarra electrónica. Las menguantes reservas de metales estratégicos y los condicionamientos geopolíticos han impulsado el desarrollo de esta actividad. La posible magnitud del negocio no es despreciable. En 2010, se estimó que los dispositivos electrónicos de Japón albergaban grandes cantidades de oro.

### ***Biorrefinerías***

El ingenio icónico de la Bioeconomía es la biorrefinería. Una forma de hacer más circular la producción de bienes es reemplazar los insumos de minerales y combustibles fósiles por biomasa. En efecto, la biomasa se puede ir generando y cosechando de manera continua. La química circular resulta así íntimamente asociada con la biotecnología, y en particular con las biorrefinerías.

Un informe de la *International Energy Agency* (IEA) de 2010 señala los factores que impulsaban el reemplazo de combustibles fósiles por biomasa:

- La necesidad de desarrollar una economía global sostenible desde los puntos de vista ambiental, económico y social,
- el conocimiento anticipado de que la producción de petróleo, gas, carbón y fósforo alcanzará su pico en futuro no muy lejano y que los precios treparán,
- el deseo de muchos países de reducir su dependencia excesiva de las importaciones de combustibles fósiles, y de allí la necesidad de los países de diversificar sus fuentes de energía,
- la cuestión global del cambio climático y la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero) a la atmósfera,
- y la necesidad de estimular el desarrollo regional y rural.

## La adecuación de las industrias químicas: la Química Verde

El diseño de procesos químicos, la naturaleza de los productos sintetizados, de los intermediarios y de los residuos, la cantidad de energía usada y la cantidad de desechos generados fueron puestos en tela de juicio por las evidencias de los impactos ambientales y las regulaciones que se fueron emitiendo al respecto. La respuesta más abarcadora fue sin duda las propuestas de una “Química Verde” hechas por Paul Anastas.

Anastas, actualmente profesor en la Universidad de Yale, fue muchos años funcionario de EPA. En coautoría con John Warner, otro prestigioso químico industrial norteamericano, publicó en 1998 el libro *Green Chemistry. Theory and Practice* que divulgó eficientemente los principios y las aplicaciones del enfoque verde en la síntesis química industrial. Dicho enfoque es especialmente importante en síntesis orgánica, concretamente en química fina.



*Figura 133.* A la izquierda, Paul Anastas. A la derecha, John Warner. Centro: portada del libro publicado en 1998.

Anastas identificó doce principios que debían guiar la búsqueda de procesos químicos amigables con el ambiente, seleccionando los productos que se usaban o se buscaba obtener. Los doce principios que presentó Anastas son:

1. **Prevenir más que remediar.** Se refiere a la generación de residuos o subproductos no deseados. Es preferible evitar que se produzcan en vez de tener que gestionarlos después de que se han generado.
2. **Lograr una óptima economía de átomos.** Se debe maximizar la incorporación de todos los insumos usados en el o los productos buscados, para evitar generar cantidades de grandes de residuos. Ya se mencionó este principio al hablar del proceso Solvay.
3. **Evitar el uso o la generación de productos peligrosos.** El desastre de Bhopal ya discutido es un buen ejemplo de la no aplicación de este principio.
4. **Diseñar productos químicos más seguros.** Se debe buscar que los productos preparados cumplan su función minimizando su toxicidad.
5. **Usar solventes y reactivos auxiliares más seguros.** Recurrir lo menos posible a estas sustancias, y en caso de usarlas, elegir las menos peligrosas.
6. **Diseñar los procesos cuidando la eficiencia energética.** Repetidas veces en este libro aparecieron procesos que se llevan a cabo a temperaturas elevadas, y también vimos estrategias para poder trabajar a temperaturas más moderadas. En el esquema de la Química Verde lo ideal es realizar los procesos químicos a temperatura ambiente, y ello implica en parte intentar copiar el funcionamiento de los organismos vivos con sus reacciones enzimáticas.
7. **Usar materias primas renovables.** Se debe preferir siempre los recursos renovables a los no renovables. Este principio enlaza la Química Verde con la Bioeconomía.
8. **Evitar la derivatización.** Muchas estrategias de la química orgánica de síntesis se basan en la alteración temporal de la molécula a transformar para evitar que la misma reaccione en el lugar equivocado cuando se la mezcla con el otro reactivo. Para ello se introducen transitoriamente grupos protectores de dichas partes sensibles de la molécula, y esos grupos protectores son retirados

una vez realizada la transformación buscada en otro sitio de la molécula. Estas estrategias deben evitarse porque pueden conducir a mayor cantidad de residuos.

**9. Usar catalizadores.** Los catalizadores son usados en muy pequeñas cantidades y permiten llevar a cabo procesos más selectivos, con minimización de residuos (subproductos no buscados) y en condiciones menos drásticas, lo que contribuye a la eficiencia energética. Este postulado es pues una herramienta propuesta para alcanzar los objetivos de los postulados 1, 2 y 6. A lo largo del libro aparecieron muchos ejemplos de cómo el uso de catalizadores permitió el diseño de procesos químicos en condiciones más suaves.

**10. Diseñar para la degradación ambiental.** Los productos sintetizados deben degradarse en el ambiente al cabo de su vida útil, sin generar sustancias peligrosas. El Convenio de Estocolmo precisamente limita a los productos sintetizados sin respetar este punto.

**11. Controlar los procesos mediante análisis químico en tiempo real.** Este requerimiento permite evitar la formación incontrolada e inadvertida de sustancias peligrosas, como ocurrió en la tragedia de Bhopal.

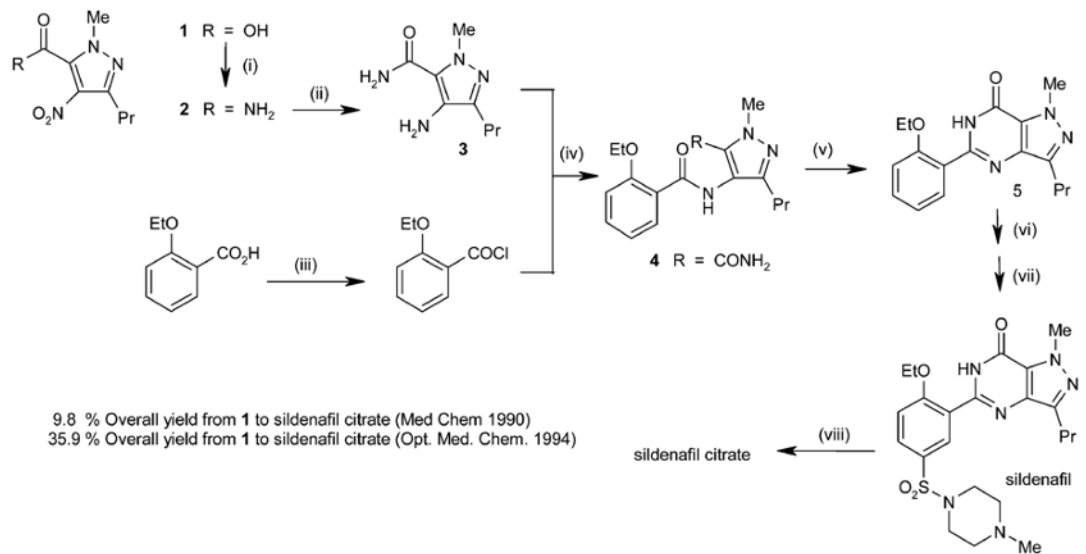
**12. Diseñar procesos químicos inherentemente más seguros.** Si se eligen reactivos y procesos con este criterio, se minimizan las posibilidades de accidentes severos. De nuevo, el caso de Bhopal es la contracara de este principio.

La aplicación de estos principios es actualmente una guía importante en el diseño de procesos químicos, especialmente procesos de síntesis orgánica. Las ideas de Anastas han tenido mucha repercusión, y el concepto de química verde se ha extendido mucho.

Como ejemplo de la aplicación cualitativa de estos principios a un caso concreto, Dunn y col. (2004) analizaron la síntesis de citrato de sildenafil por los laboratorios Pfizer.<sup>60</sup> Se trata de la droga cuyo nombre de fantasía es Viagra. Es precisamente en la síntesis de productos farmacéuticos donde es más importante la aplicación de los principios de Anastas.

60 Dunn, P.J., Galvin, S. y Hettenbach, K. (2004). The development of an environmentally benign synthesis of sildenafil citrate (Viagra™) and its assessment by Green Chemistry metrics. Green Chemistry 6, 43-48.

La síntesis es compleja, tal como se muestra en la Figura 134.



#### Med Chem Process (1990)

(i) Step 1,  $\Delta$   $\text{SOCl}_2$ , acetone /  $\text{NH}_3$  (aq) (78 %), (ii) Step 2a  $\text{SnCl}_2$ ,  $\Delta$ EtOH (94 %) (iii) Step 2b  $(\text{COCl})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , distillation (89 %), (iv) Step 2b, 3, 2-ethoxybenzoyl chloride,  $\text{Et}_3\text{N}$  DMAP (cat),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25°C, chromatography (40%) (v) Step 3, NaOH, EtOH,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : MeOH extraction, chromatography (72 %) (vi) Step 4,  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  quench,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : MeOH extraction (vii) Step 4, *N*-methylpiperazine, EtOH (viii) Step 5, salt formation details as below.

#### Optimised Med Chem Process (1994)

(i) Step 1,  $\text{SOCl}_2$ , toluene 50-60°C (92%), (ii) Step 2a  $\text{H}_2$ , Pd / C, EtOAc (100%), (iii) Step 2b,  $\text{SOCl}_2$ , DMF (cat), EtOAc (100 %) (iv) Step 2b, 3, 2-ethoxybenzoyl chloride, pyridine, EtOAc (84 %) (v) Step 3,  $\text{KOBu}^t$ ,  $\Delta$  *t*-BuOH (100%) (vi) and (vii) Step 4,  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  quench,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extraction, replacement with toluene, *N*-methylpiperazine, (71 %), 2-butanone recrystallisation (80%) (viii) Step 5, citric acid, acetone (91%), aqueous acetone recrystallisation (90 %).

Figura 134. Síntesis de sildenafil.

Fuente: Dunn y col. (2004)

No interesa demasiado seguir en detalle las etapas mostradas en la Figura 124. Solo interesa mencionar que el camino de síntesis original, de 1990, usaba cloruro de tionilo,  $\text{SOCl}_2$  como solvente, mientras que el proceso de 1994, usaba la cantidad estrictamente necesaria, disuelto en un solvente más benigno. También se suprimió el uso de cloruro de estaño,  $\text{SnCl}_2$  como reductor en el paso (ii), evitando así el uso de un elemento metálico tóxico. Se eliminó también el peróxido de hidrógeno, sustancia riesgosa en su manipuleo en contacto con compuestos orgánicos, y se reemplazó el cloruro de oxalilo  $(\text{COCl})_2$  por cloruro de tionilo, evitando así el riesgo de liberación de monóxido de carbono.

Un ejemplo de aplicación intensa de los principios de la química verde, que viene del mundo académico pero que tiene enormes implicancias en las industrias químicas (química fina farmacéutica), es la química click. Dado que este libro no explora la química farmacéutica, haremos solo unos pocos comentarios generales.

La síntesis orgánica fue alcanzando un alto grado de sofisticación desde la segunda mitad del siglo XIX, lo que permitió desarrollar los procesos de síntesis de muchos compuestos mencionados a lo largo del libro y de drogas con acción farmacológica. Sin embargo, esa sofisticación debida a complicados caminos de síntesis implicó bajos rendimientos, uso de solventes tóxicos, y generación de gran cantidad de residuos. Eso contrasta con la biosíntesis de moléculas en el interior de las células de los organismos vivos.

En 2001 K. Barry Sharpless propuso imitar los caminos por los cuales los seres vivos sintetizan sus metabolitos primarios y no intentar construir las muy complicadas moléculas que caracterizan a los metabolitos secundarios. Sharpless remarcó que esa limitación no impedía la síntesis de un número tan grande de moléculas, que seguramente algunas de ellas tendrían las propiedades deseadas.

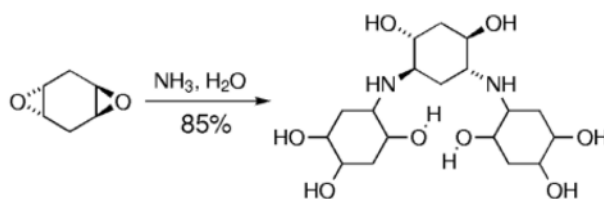
Sharpless notó que los metabolitos primarios en general no contienen unidades de más de seis átomos de carbono adyacentes; la complejidad se alcanza usando otros átomos (heteroátomos) para unir esas unidades pequeñas. Había que evitar buscar sintetizar moléculas que requirieran la formación de nuevas uniones C-C. Para ello sugirió dirigir la atención a la síntesis de moléculas a partir de bloques pequeños que se unen por heteroátomos. Los requisitos fijados para la síntesis de productos valiosos mediante esta estrategia son muy restrictivos. En las palabras de Kolb, Finn y Sharpless (2001)<sup>61</sup> (traducción propia):

*La reacción debe ser modular, de amplio alcance, dar rendimientos muy altos, generar solo subproductos inofensivos que puedan eliminarse ...[de manera sencilla]... y ser estereoespecífica... Las características requeridas para el proceso incluyen condiciones de reacción sencillas (idealmente, el proceso debe ser insensible al oxígeno y al agua), debe partir de materiales y reactivos fácilmente disponibles y no usar solventes o usar aquellos que son*

61 Kolb, H.C., Finn, M.G. y Sharpless, K.B. (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* 40, 2004-2021.

benignos (*como el agua*) o fácilmente removibles, y la separación del producto debe ser fácil.

Esta mirada ha revolucionado la síntesis orgánica industrial especialmente la farmacéutica, y le ha valido a Sharpless su segundo premio Nobel, en 2022 (compartido con Morten Meldal y Carolyn Bertozzi). La Figura 135 muestra a Sharolless (izquierda) y un ejemplo sencillo de una reacción click.



**Figura 135.** Izquierda, K. Barry Sharpless (fuente: Wikipedia). Derecha, una reacción click sencilla que muestra la condensación de tres anillos bencénicos mediante puente de nitrógeno (fuente: Kolb, Finn y Sharpless, 2001).

### Métricas de desempeño ambiental de procesos y productos

Es posible establecer métricas para poner en términos cuantitativos el comportamiento de un determinado proceso o producto. Estas métricas se refieren a diferentes cuestiones y se las puede vincular con varios de los principios de la química verde. Algunos principios aceptan métricas con facilidad:

Para el principio 1 se define el factor **E**:

$$E = (\text{masa de residuos}) / (\text{masa de productos}).$$

Las distintas industrias químicas tienen un comportamiento muy distinto en relación a este indicador. La industria petroquímica es en general muy eficiente, porque aplica las ideas de química circular, con

lo que los subproductos no son residuos sino insumos de otros procesos y se pueden contabilizar como productos buscados. Por ese motivo, en la industria petroquímica se puede observar factores **E** tan bajos como 0,1. En el otro extremo está la Química Fina que busca obtener sustancias muy específicas usando procesos complejos. En estos casos el factor **E** puede ser tan alto como 100 o más. En el caso del cloruro de sildenafil descrito arriba, se pudo alcanzar un factor **E** = 6, valor muy bueno para la industria farmacéutica.

Existe otro indicador, equivalente a **E**, que es el **PMI** (*process mass intensity*):

$$\text{PMI} = (\text{masa total de residuos más productos}) / (\text{masa de productos})$$

Se puede ver enseguida que

$$\text{PMI} = \text{E} + 1$$

Para el principio 2 se define el factor de eficiencia atómica, **AE**:

$$\text{AE} = 100 \times [(\text{masa de los productos deseados}) / (\text{masa total de reactivos})]$$

Como ejemplo de este factor, el proceso Solvay produce por cada mol de carbonato de sodio (106 g), 1 mol de cloruro de calcio (111 g). El factor **AE** es entonces 48,8%. Si el cloruro de calcio se hidrata con diez moléculas de agua (el cloruro de calcio es muy higroscópico), la masa de un mol trepa a 291, con lo que el factor **E** cae al valor de 26,7%. En cambio, si el cloruro de calcio se usa para otros fines, y se transforma de un residuo en otro producto, la masa de los residuos baja, llegando a ser 0 si se reusa todo el cloruro de calcio. En esas condiciones **E** puede aproximarse al 100%.

Para el principio 5 se define la intensidad de uso de solventes, **SI**:

$$\text{SI} = (\text{masa de solventes}) / (\text{masa de productos})$$

Este indicador lógicamente se aplica solo a procesos que empleen solventes. Y aun en este caso, el indicador no discrimina entre solventes más peligrosos y solventes menos peligrosos.

Para el principio 6 se define la eficiencia energética **EI** como:

$$\mathbf{EI} = (\text{energía consumida}) / (\text{masa de producto})$$

Las unidades típicas de este indicador son kWh/kg, o combinaciones de cualquier múltiplo de esas magnitudes, por ejemplo Mwh o toneladas. La energía consumida es la que se usa, entre otras cosas, para el calentamiento de los reactivos, o para su enfriamiento, que también consume mucha energía, para procesos de destilación, o para la electrólisis.

Un ejemplo extremo es la obtención de aluminio por el proceso Hall-Hérault, discutido en el Capítulo 4. En este caso, los valores de **EI** rondan entre 12 y 14 MWh/tonelada de aluminio. Las leyes de la termodinámica química dicen que el proceso que se lleva a cabo en la celda electrolítica,  $\text{alúmina} \rightarrow \text{aluminio}$  consume de 6 a 8 MWh/tonelada, energía que queda almacenada en el aluminio obtenido. El resto de la energía consumida se pierde como calor.

Los cuatro indicadores **E**, **PMI**, **SI** y **EI** proveen números para temas específicos. También existen otros indicadores originados más bien en las ideas de la química circular o del LCA, que son sumamente útiles para evaluar procesos y productos,

En el caso del principio 3, hay varias propuestas de cómo medir la peligrosidad, como el *GHS hazard weighting*, la guía *CHEM21 solvent selection guide* o la guía *GlaxoSmithKline solvent sustainability guide*.

El *GHS hazard weighting* es un método internacional muy extendido para comunicar peligro. Usa pictogramas, como calavera, llamas o explosiones para indicar peligro toxicológico, peligro de incendio o peligro de explosión. También usa las frases llamadas **frases H** (de *hazard*, peligro); por ejemplo **H410**: *Muy tóxico para organismos acuáticos, con efectos duraderos*. El primer número de cada frase indica el tipo de peligro: 2, peligros físicos (explosión, incendio); 3, peligros para la salud; 4, peligros para el ambiente. Ninguna **frase H** empieza en 1; no hay explicación oficial de por qué no se usa el comienzo en 1 y si bien hay posibles razones, no vale la pena discutirlos. Tampoco discutiremos como se eligen los dos números finales que caracterizan a las frases **H**.

Es práctica industrial común producir un índice numérico que resulta de transformar las **frases H** referidas a cada tipo de peligro en valores numéricos y sumar los distintos peligros que puede presentar una sustancia, dándole pesos relativos a cada tipo de peligro.

## Cuadro

### Métrica H de tres solventes

A continuación se presentan tres ejemplos, tres solventes de peligrosidad muy distintas: diclorometano, etanol y benceno.

*Diclorometano:* este solvente está caracterizado con las siguientes frases H:

**H351:** sospecha de carcinogenicidad

**H315:** irritación cutánea

**H319:** irritación ocular

**H332:** nocivo por inhalación

El paso siguiente es asignar pesos relativos a esos cuatro peligros, en función de su gravedad. Esto se hace a través de procedimientos estandarizados que no discutiremos. Los números obtenidos son respectivamente 7, 2, 2 y 4; nótese que cualitativamente es clara la relación entre la gravedad del peligro y el valor asignado. Finalmente, la suma de estos cuatro números nos da puntaje de peligro, *hazard score*, **HS** =  $7+2+2+4 = 15$ .

*Etanol:* esta sustancia tiene una sola advertencia, **frase H:**

**H225:** líquido muy inflamable

El peso dado a la condición de inflamable es 3, con lo que **HS** = 3, lo que implica evaluar al etanol como apreciablemente menos peligroso que el diclorometano.

**Benceno:** esta sustancia está llena de contraindicaciones:

**H350** (carcinógeno)

**H340** (mutágeno)

**H372** (toxicidad crónica)

**H225** (inflamable)

Los pesos otorgados a estas frases son respectivamente 10, 9, 6 y 3, con que puntuación de peligro es **HS** = 28. El benceno es un solvente prácticamente prohibido por su alto **HS**.

Como ya se dijo, hay diversas magnitudes que se pueden medir para hacer una evaluación del ciclo de vida de un producto o proceso. Para fines ambientales, tal vez las más importantes son la energía total usada y las emisiones totales de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero. Para un producto, **LCA** = (masa total de CO<sub>2</sub> emitido)/(masa de producto obtenido).

## Cuadro

### Métricas verdes de tres procesos

A continuación, se dan como ejemplo las métricas de los procesos de obtención de ácido sulfúrico (Capítulo 3), de un polímero (polietileno, Capítulo 6) y de glifosato (Capítulo 7).

Para un proceso moderno de obtención de ácido sulfúrico las métricas son:

**AE** = 95% (casi ideal); **E**  $\approx$  0,05–0,2 (el proceso es muy eficiente); **EI** = 0,028–0,083 MWh/ton (valor bajísimo, ya que la energía liberada en las etapas exotérmicas del proceso es recuperada y usada). **LCA** = 0,03–0,2 toneladas de CO<sub>2</sub>/tonelada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (valor muy bajo, que es más bajo aun si el azufre usado proviene de la desulfurización del gas natural). Estos números indican que el proceso de obtención de ácido sulfúrico tiene excelentes métricas, típicas de la industria química pesada. En efecto, esta industria en general tiene buenas métricas según la química verde.

Para el proceso de obtención de *polietileno*:

**AE** = 100% (ideal); **E**  $\approx$  0,1–0,5; **EI** = 5-10 MWh/ton (valor definido principalmente por el proceso de obtención del etileno por crackeo de vapor; la polimerización propiamente dicha contribuye aproximadamente un 15%). **LCA** = 1,8-3,5 toneladas de CO<sub>2</sub>/tonelada de polietileno. Las métricas de consumo de energía ya indican comportamiento lejos del deseado. Las emisiones de CO<sub>2</sub> son también importantes.

Para el proceso de fabricación de *glifosato*:

**AE** = 40-60% (muy variable); **E**  $\approx$  9-49 (valores típicos de lo que se llama química fina, muy lejanos de los de la industria química pesada); **EI** = 3-7 MWh/ton (comparable a polietileno, mucho más alta que para ácido sulfúrico). **LCA** = 2,6 toneladas de gases equivalentes a CO<sub>2</sub>/tonelada de glifosato. Estos números son típicos de la química fina.

Este análisis es solo parcial, ya que no analiza la peligrosidad de los productos finales y los usados en el proceso de síntesis, entre varios otros factores señalados por la química verde.

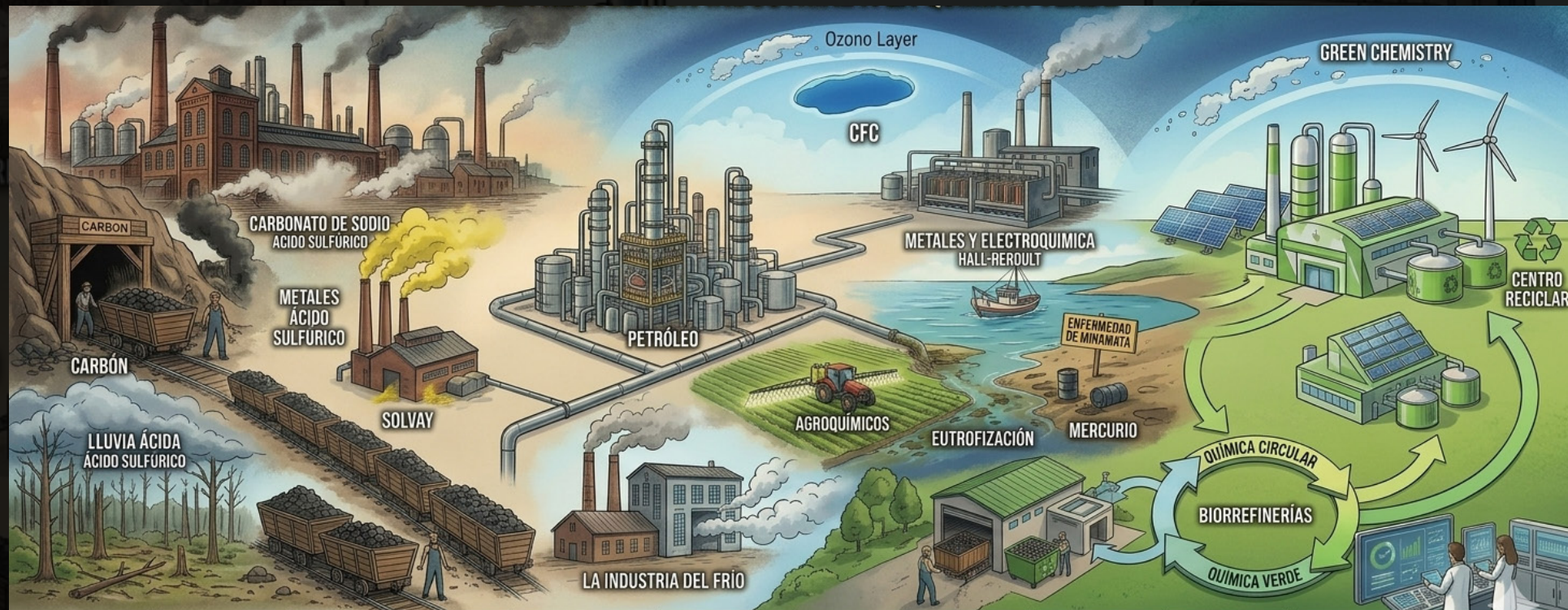
## Bibliografía

Anastas. P. y Warner. (1998) J. *Green Chemistry. Theory and Practice*. Oxford University Press.

Dunn, P.J., Galvin, S. y Hettenbach, K. (2004). The development of an environmentally benign synthesis of sildenafil citrate (Viagra™) and its assessment by Green Chemistry metrics. *Green Chemistry* **6**, 43-48.

IEA Bioenergy. Task 42. (2012) *Bio-based chemicals. Value added products from biorefineries*. Ver <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Biobased-Chemicals-value-added-products-from-biorefineries.pdf>

# HISTORIAS DE LAS INDUSTRIAS QUÍMICAS Y SU IMPACTO AMBIENTAL



ISBN 978-987-48617-8-8



9 789874 861788

MIGUEL A. BLESÁ