

UCH-FC
Q. Ambiental
P153
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS PRESENTES EN PAPELES DE
LA EMPRESA PAPELES CORDILLERA S.A.”**

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

Químico Ambiental

Francisco Sebastián Palacios Moyano

Director de Seminario de Título: Ing. Claudio Urrutia
Profesora Patrocinante: Dra. Isel Cortés Nodarse

Octubre de 2011
Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el candidato:

FRANCISCO SEBASTIÁN PALACIOS MOYANO

“DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS PRESENTES EN PAPELES DE LA EMPRESA PAPELES CORDILLERA S.A.”

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

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Ing. Claudio Urrutia
Director Seminario de Título

Dra. Isel Cortés Nodarse
Profesora Patrocinante

Ing. René Carmona Cerda
Corrector

Dr. Hernán Ríos
Corrector

Ccp
[Firma]
[Firma]

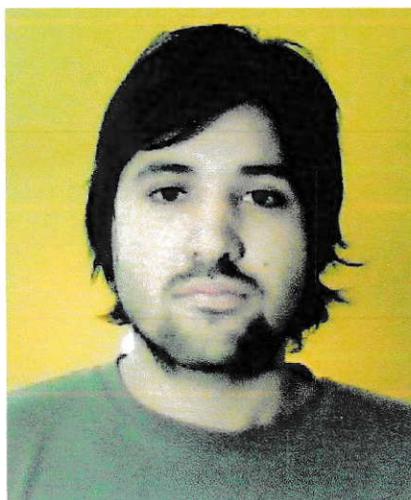
Un sello circular con el texto "FACULTAD DE CIENCIAS" en la parte superior, "BIBLIOTECA CENTRAL" en el centro y "U. DE CHILE" en la parte inferior, rodeado por una línea decorativa.

Santiago de Chile, octubre de 2011

RESEÑA



Francisco Sebastián Palacios Moyano



Nací en la Clínica Vitacura, el martes 16 de Septiembre de 1986, tengo actualmente 25 años. Para cuando nací vivíamos en la comuna de La Granja, calle El Almendral 8856. Luego nos mudamos a la comuna de La Reina, lugar donde actualmente resido desde 1987. Mi familia está conformada por mis padres, María Teresa y Francisco, y mi hermana mayor Valeria. Todos mis estudios de enseñanza básica y media los realicé en el colegio Santa María Reina, de la comuna de La Reina. Ya de temprana edad me caractericé por ser un niño introvertido y tranquilo y que sobresalía en el ámbito deportivo y académico. Siempre me llamaron la atención los temas medioambientales y sobre todo la conservación de estos.

Ya a los 14 años se forjaba en mí la idea de dedicar mi vida al área científica, específicamente a las ciencias químicas.

El 2004, luego de terminar el colegio decidí entrar a estudiar Química Ambiental, carrera que compatibiliza dos grandes áreas de estudio que me interesaban con anterioridad; las ciencias químicas y ambientales.

El 2005 ingresé a estudiar dicha carrera a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, egresando el año 2010. Durante ese tiempo logré formarme como profesional y persona, cumpliendo uno de los mayores sueños de mi vida. Esta hermosa experiencia me permitió conocer y compartir con grandes personas, entre ellos profesores, funcionarios administrativos, amigos y sobre todo mi novia Daniela, exitosa Licenciada en Química.

Hoy en día espero seguir por esta senda, continuar realizándome como ser humano, tanto en el área profesional como personal y agradeciendo a cada una de las personas que permitieron que sea el individuo que actualmente soy, a mis profesores que me formaron, amigos de infancia y aquellos que se han sumado en estos años, a mi familia y en especial a mi madre que ha sido un pilar fundamental en mi vida. Los quiero.

Dedicado a mi familia.

Por todo el amor y apoyo incondicional.

A Daniela, mi novia.

Y a todos los que me apoyaron para que este trabajo se hiciera realidad.

AGRADECIMIENTOS

Para comenzar agradezco a toda mi familia por el apoyo infinito. A mis padres por todo el apoyo durante la carrera, por confiar en mí y quererme tanto. A mi hermana Valeria, por estar siempre cuando la necesito y brindarme su ayuda. A mi novia Daniela, por su amor, apoyo y paciencia, durante toda mi carrera, regalándome los mejores años de mi vida.

Mis agradecimientos al Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental del Centro Nacional de Medio Ambiente (CENMA), en especial a mi profesora patrocinante Doctora Isel Cortés Nodarse, por depositar toda su confianza en mí y en el proyecto, por su dedicación, orientación en el desarrollo de este seminario de título, por su apoyo y por darme la oportunidad de realizar este trabajo, facilitándome los laboratorios y equipos del CENMA, lo cual fue indispensable para lograr los objetivos de este trabajo.

A la Empresa Papeles Cordillera S.A, en especial al Departamento Técnico con quienes trabajé. Al Sr Eduardo Taylor y Alejandro Hernández por darme la oportunidad de desarrollar este tema de Tesis. Al director de seminario, Ingeniero Claudio Urrutia, por su excelente disposición, además de brindarme su ayuda, consejos y orientación durante el desarrollo de este trabajo.

A todo el personal del CENMA en especial a Yasna por su increíble disposición; y a tantos más que de alguna u otra forma me entregaron su amistad y cariño. Muchas gracias.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Página

RESUMEN.....	xiv
SUMARY.....	xvi
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Proceso productivo de la empresa Papeles Cordillera S.A.....	3
1.1.1. Proceso de reciclaje.....	3
1.1.1.1. Fases del proceso de reciclaje del papel.....	3
1.1.2. Proceso de fabricación de pasta de papel recuperado.....	5
1.1.3. Disgregación.....	5
1.1.4. Depuración de la pasta.....	6
1.1.5. Refinado.....	6
1.1.6. Adición de aditivos.....	7
1.1.7. Alimentación de la máquina de papel.....	8
1.2. Metodología empleada para la cuantificación analítica de metales en material celulósico.....	9
1.2.1. Métodos de extracción-digestión.....	9
1.2.1.1. Digestión ácida asistida por microondas.....	9
1.2.2. Método de plasma de acoplamiento inductivo (ICP).....	11
1.2.3. Determinación directa de mercurio con mercuriómetro.....	13
1.3. Generalidades del uso de envases de papel y cartón para alimentos.....	15
1.4. Tipos de papeles fabricados por Papeles Cordillera S.A.....	16
1.5. Fenómeno de Migración.....	22
1.6. Contaminantes de alimentos presentes en envases de papel y cartón.....	23

1.7.	Legislación referente a papel y cartón reciclado en contacto con alimentos.....	28
1.7.1.	Regulaciones de la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA).....	28
1.7.2.	Guías de la FDA sobre la calidad del reciclado de envases de papel destinados a la industria.....	29
1.7.3.	Regulaciones del MERCOSUR.....	32
1.7.4.	Unión Europea.....	33
1.7.5.	Normativa de la Confederación de Gobernadores del Nordeste de EE.UU (CONEG).....	34
1.7.6.	Normativa chilena respecto a envases en contacto con alimentos.....	36
1.8.	Hipótesis.....	42
1.9.	Objetivo general.....	42
1.10.	Objetivos específicos.....	42
II.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	44
2.1.	Materiales y Reactivos.....	44
2.1.1.	Instrumental utilizado.....	44
2.1.1.1.	Horno digestor de microondas.....	44
2.1.1.2.	Espectrofotómetro de plasma acoplado inductivamente.....	44
2.1.1.3.	Mercuriómetro.....	45
2.1.2.	Materiales utilizados.....	45
2.1.3.	Reactivos utilizados.....	46
2.2.	Protocolos de análisis.....	46
2.2.1.	Preparación de las muestras de papel.....	46
2.2.2.	Procedimiento de extracción por microondas.....	47

2.2.3.	Determinación de metales en el agua industrial.....	52
2.2.3.1.	Plan de muestreo.....	52
2.2.3.2.	Muestras, Conservación y Manejo.....	53
2.2.4.	Cuantificación del contenido total de metales mediante ICP-OES.....	55
2.2.5.	Determinación del contenido de mercurio en papel mediante mercuriómetro...55	
2.3.	Validación de la metodología analítica.....	57
2.3.1.	Analizador automático de mercurio.....	58
2.3.1.1.	Precisión.....	58
2.3.1.2.	Exactitud del método.....	58
2.3.1.3.	Estudio de la repetibilidad.....	59
2.3.1.4.	Límite de detección del instrumento	60
2.3.2.	ICP.....	60
2.3.2.1.	Precisión.....	60
2.3.2.2.	Exactitud del método.....	61
2.3.2.3.	Estudio de la repetibilidad.....	61
2.3.2.4.	Límite de detección del instrumento.....	61
III.	RESULTADOS.....	62
3.1.	Antecedentes previos.....	62
3.2.	Concentraciones de metales pesados en papeles de la primera fabricación.....	63
3.3.	Concentraciones de metales pesados en papeles de la segunda fabricación.....	64
3.4.	Concentraciones de metales pesados obtenidas en el agua industrial.....	65

IV. DISCUSIÓN.....	66
4.1. Composición química de la madera.....	66
4.1.1. La celulosa	67
4.1.2. Las hemicelulosas	68
4.1.3. La lignina	70
4.1.4. Componentes extraíbles de la madera.....	71
4.1.5. Componentes inorgánicos de la madera	71
4.2. Factores del suelo relacionados con la biodisponibilidad de componentes inorgánicos	72
4.2.1. Efecto del pH.....	72
4.2.2. Contenido de materia orgánica	73
4.2.3. Contenido y tipo de arcilla.....	74
4.2.4. Potencial redox.....	75
4.2.5. Oxidos de hierro, manganeso y aluminio	76
4.2.6. Presencia de cationes y aniones en la solución suelo	77
4.2.7. Otros factores.....	77
4.3. Principales componentes del papel.....	78
4.4. Influencia del papel recuperado y el agua industrial en el aporte de metales pesados.....	81
4.5. Límites máximos permitidos de metales pesados en material celulósico	85
4.6. Seguridad del papel para envolver.....	90
4.6.1. Un gran vacío legal.....	91
4.6.2. Deficiencias respecto a la inocuidad del material celulósico	92
4.6.3. Trazabilidad en los envases alimenticios	93
4.6.3.1. Niveles de trazabilidad.....	94

V.	CONCLUSIONES	97
VI.	BIBLIOGRAFÍA.....	99
VII.	ANEXOS.....	106
7.1.	ANEXO A.....	106
7.2.	ANEXO B.....	108

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.** Resumen de los tipos de papeles analizados y sus características.
- Tabla 2.** Límites máximos permitidos de Arsénico, Cadmio, Cobre, Estaño, Hierro, Mercurio, Plomo, Selenio y Zinc en los distintos alimentos señalados (Reglamento Sanitario de los Alimentos; DTO.N° 977/96 (D.OF. 13.05.97)).
- Tabla 3.** Especificaciones técnicas del microondas (User manual “Ethos 1- Microwave Digestion”. Rev 4/2008).
- Tabla 4.** Especificaciones técnicas del ICP (Instructivo FL-046, “Uso Mantenición y Calibración de ICP”).
- Tabla 5.** Especificaciones técnicas del mercuriómetro (Manual del fabricante).
- Tabla 6.** Programa de lavado de equipo (Instructivo CENMA “LQRMA” código ILMAA-005 V°5).
- Tabla 7.** Programa microondas para la digestión (Programa de digestión “Application notes for Digestion DG-CH-07”. Cookbook Digestion_Rev03_04).
- Tabla 8.** Parámetros de análisis según lo recomendado por el fabricante (Manual del fabricante).
- Tabla 9.** Concentraciones de metales pesados obtenidas en 16 tipos de papeles fabricados por Papeles Cordillera S.A correspondientes a la primera fabricación.
- Tabla 10.** Concentraciones de metales pesados obtenidas en 16 tipos de papeles fabricados por Papeles Cordillera S.A correspondientes a la segunda fabricación.
- Tabla 11.** Concentraciones de metales pesados obtenidas en el agua industrial.
- Tabla 12.** Componentes químicos de la madera (%) (Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Capítulo 72 Industria del papel y de la pasta de papel).
- Tabla 13.** Calidad del agua del Río Maipo.
- Tabla 14.** Límites Máximos permitidos de metales pesados en material celulósico estipulados en cuatro normas destacadas internacionalmente, en comparación al valor experimental obtenido para la primera fabricación.
- Tabla 15.** Límites Máximos permitidos de metales pesados en material celulósico estipulados en cuatro normas destacadas internacionalmente, en comparación al valor experimental obtenido para la segunda fabricación.
- Tabla 16.** Principales contaminantes de alimentos presentes en envases de papel y cartón.

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

- Figura 1.** Diagrama del sistema de análisis de mercurio.
- Figura 2.** Muestras de tres tipos de papeles. Papel Onda (M1), Papel Liner Blanco (M2), Papel Ivory (M3).
- Figura 3.** Forma de cerrar el vaso con la llave.
- Figura 4.** Horno microonda milestone.
- Figura 5.** Equipo para el filtrado del concentrado.
- Figura 6.** Detalle vista superior del Establecimiento Industrial Papeles Cordillera, Puente Alto.
- Figura 7.** Ubicaciones de las estaciones de monitoreo estudiadas.
- Figura 8.** Porcentaje de los distintos metales pesados presentes en las tres clases de papeles fabricados por la empresa Papeles Cordillera S.A correspondientes a la primera fabricación.
- Figura 9.** Porcentaje de los distintos metales pesados presentes en las tres clases de papeles fabricados por la empresa Papeles Cordillera S.A correspondientes a la segunda fabricación.

ABREVIATURAS

AAP	Aminas Aromáticas Primarias
BBP	Benzyl butyl phthalate
BFR	Bundesinstitut fur Risikobewertung
CENMA	Centro Nacional del Medio Ambiente
CEPE	Comisión Económica para Europa
CFR	Código de Regulaciones Federales
CMPC	Compañía Manufacturera de Papeles y Cartones
CONEG	Confederación de Gobernadores del Nordeste de EE.UU
DEAB	4,4-Bis-(dietilamino)benzofenona)
DGA	Dirección General de Aguas
DIPNs	Diisopropil-naftalenos
DKL	Double-Lined Kraft
EFSA	European Food Safety Authority
EN	Normas Europa
FDA	Food and Drug Administration
FSA	Food Standards Agency
GMC	Grupo Mercado Común
HTTP	Terfenilos Parcialmente Hidrogenados
Hz	Hertz
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometer
LME	Límite de Migración Específica
Mercosur	Mercado Común del Sur
μF	micro farad
MK	Michler ketone o cetona de michler
MΩ	Megaohmio
Ng	Nanógramo
Nm	Nanómetro
Nm	Newton metro
psi	pound per square inch o libras por pulgada cuadrada
SCF	Comité Científico sobre alimentos
SOREPA	Sociedad Recuperadora de Papeles y Cartones
TDI	Tolerable Daily Intake o "ingesta diaria tolerable"
UE	Unión Europea
US EPA	United States Environmental Protection Agency

RESUMEN

El tema que se abordó en el Seminario de título consistió esencialmente en la determinación y cuantificación de distintos metales pesados, presentes en dieciseis tipos de papeles elaborados por la empresa papelera, entre los que se destaca el papel onda (para la fabricación de cajas de cartón corrugado), papel *Liner* Blanco (para las tapas exteriores de las cajas de cartón) y papeles para envolturas (de frutas u otros productos de exportación). El objetivo principal de este análisis fue determinar el nivel de cumplimiento de los requisitos establecidos por la FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos), la cual regula entre otras cosas, los materiales que puedan entrar en contacto con los alimentos o bebidas, a través de su composición química. También se tomaron como referencia distintas normativas a nivel internacional que regulan la presencia de sustancias tóxicas en envases celulósicos en contacto con alimentos; se refieren a normativas de la Unión Europea, MERCOSUR, Colombia, entre otras.

En las distintas variedades de papeles analizados, se obtuvieron las concentraciones de Cadmio, Mercurio, Cromo y Plomo cuya presencia en los envases y componentes celulósicos se encuentran normados a nivel internacional, indicándose que la suma de los niveles de concentración de ellos no debe ser superior a $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de material. En este caso el menor valor arrojado se obtuvo en el papel Mantequilla 314-j con un valor de $0,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, mientras que el papel Onda 627-T obtuvo el valor más alto, correspondiente a $16,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ambos valores cumplen los límites establecidos en las normas estudiadas.

Asimismo, y en paralelo a esto, se efectuó la determinación y cuantificación de metales pesados presentes en el agua industrial empleada por la empresa en el proceso productivo del papel, esto con el objeto de indagar si constituye una fuente de metales pesados para el producto final. En este caso las concentraciones de metales obtenidos, presentan valores que no superan los $0,26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el caso particular del Aluminio y Selenio por lo que se desprende que no representarían un aporte significativo para la presencia de metales en el producto final.

Las distintas muestras de papel comercial fueron preparadas a través de una digestión ácida asistida por microondas, lo que permitió solubilizar los componentes químicos metálicos presentes en las matrices correspondientes. Su cuantificación se llevó a cabo por medio de instrumentos analíticos como el espectrómetro de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) en dependencias del Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA).

Para el caso particular del mercurio, su determinación en papel se efectuó por medio de un equipo analizador automático, marca Milestone.

Para las muestras de agua industrial se llevó a cabo un detallado plan de muestreo con el objetivo de facilitar las condiciones para efectuar la toma de muestras, conservación y manejo de las mismas. El ensayo para la determinación de metales totales se realiza a través del método interno ILMAL-019 del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental de CENMA, basado en Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater.

SUMMARY

The subject was discussed at the seminar title was essentially the identification and quantification of different heavy metals present in sixteen types of papers made by the paper company, among which highlights the role wave (for the manufacture of cardboard boxes corrugated), paper White Liner (for the outer covers of cardboard boxes) and wrapping paper (or other fruit products for export). The main objective of this analysis was to determine the level of compliance with the requirements of the FDA (Food and Drug Administration of USA), which regulates, among other things, the materials that come into contact with food or beverages through their chemical composition. Were also taken as a reference various international regulations governing the presence of toxic substances in packaging cellulosic in contact with food, we refer to rules of the European Union, MERCOSUR, Colombia, among others.

In the different varieties of papers analyzed, concentrations of cadmium, mercury, chromium and lead, its presence in packaging and cellulosic components are regulated at the international level, indicating that the sum of their concentration levels should not exceed to $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of material. In this case the lowest value was obtained in 314-j Butter paper with a value of $0.48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, while the 627-T wave paper obtained the highest value, corresponding to $16.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Both values meet the limits in the standards under consideration.

Also, in parallel to this, was made the identification and quantification of heavy metals from industrial water used by the company in the paper production process, in order to investigate whether it constitutes a source of heavy metals to the final product. In this case the metal concentrations obtained have values that do not exceed $0.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the particular case of aluminum and selenium as it appears that not represent a significant contribution to the presence of metals in the final product.

The various commercial paper samples were prepared by acid digestion assisted by microwaves, allowing solubilize the metal chemicals present in the matrices. Quantification was carried out by means of analytical instruments such as spectrometer, inductive coupled plasma (ICP) in units of the National Environment Center (CENMA).

For the particular case of mercury, the determination was made on paper by an automatic analyzer equipment, brand Milestone.

For industrial water samples was carried out a detailed sampling plan with the aim of facilitate the conditions for making the sampling, conservation and management of them. The test for determining total metals is done through internal method ILMAL-019, Laboratory of Chemical and Environmental Reference for CENMA, based in Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater.

I. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son elementos químicos cuyo número atómico es superior a 20, excluyendo a los metales alcalinos y alcalinos-térreos. Su presencia en la corteza es normalmente inferior a 0,01% razón por la que se denominan elementos traza. Se puede distinguir 2 clases de metales pesados: los oligoelementos; esenciales en pequeñas cantidades para el ciclo vital de los organismos, pero que si superan ciertos umbrales de concentración pueden causar disfunciones (entre ellos encontramos Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn) y por otro lado encontramos a los que no poseen función biológica, los cuales son muy tóxicos y bioacumulables generando disfunciones metabólicas tal como es el caso de metales como Cd, Hg, Pb, Sb y Bi.

Estos metales se encuentran en el medio ambiente de manera natural y antrópica. Dentro de las fuentes naturales se encuentran principalmente los procesos de edafización de la roca madre y dentro de las fuentes antropogénicas se encuentran los residuos agropecuarios, industriales, mineros y residuos sólidos municipales que generalmente incluyen a los desechos producidos en los hogares como residuos de pinturas, baterías, fármacos mezclados, lubricantes, etc.

La empresa Papeles Cordillera S.A produce papeles a partir de cartón y papel reciclado, lo que presenta varios beneficios medioambientales al reutilizar papeles y cartones, disminuyendo las alternativas para que lleguen a los basurales. A partir de estas materias primas se producen diversos tipos de papeles y cartones, destinados a distintos usos en el mercado.

Sin embargo, agentes químicos como los metales pesados, pudieran estar presentes en la materia prima recolectada, con lo que podrían pasar a formar parte del nuevo papel fabricado. Este peligro se ve incrementado cuando se destina el papel producido para envases y envolturas que estarán en contacto con alimentos como frutas o verduras; el agente químico podría traspasarse hacia el alimento y luego ser consumido por seres humanos, lo que debería ser evitado.

Por lo anteriormente dicho el concepto de calidad sanitaria de los envases no puede dejar de ser considerado, prescindiendo de los aspectos toxicológicos de los materiales utilizados en su fabricación ni del uso final del envase o envoltura.

A partir de estas consideraciones surge la necesidad de conocer los contenidos de metales en las envolturas producidas, desarrollando para ello las metodologías analíticas apropiadas, las que deberán ser validadas de modo de aportar antecedentes en el objetivo final de establecer alguna regulación en este tema, considerando el contenido de agentes nocivos que pudieran contener ciertos materiales en contacto con productos alimenticios y que representen un riesgo para la salud pública con el consiguiente perjuicio para la industria exportadora chilena.

1.1. Proceso productivo de la empresa Papeles Cordillera S.A

1.1.1. Proceso de reciclaje

Las fibras presentes en el papel y cartón viejo pueden volver a utilizarse para fabricar papel y cartón de nuevo. A través del proceso de reciclado se pueden recuperar la mayoría de las fibras de celulosa que contiene el papel. No obstante, este proceso no se puede repetir indefinidamente ya que las fibras recuperadas pierden resistencia en el proceso, siendo necesario aportar según la resistencia del papel que se quiera fabricar, una proporción de fibras vírgenes al proceso de reciclado.

Un alto porcentaje de los artículos que adquirimos habitualmente, se envasan en cajas de cartón. Por lo general, una vez que estos envases son desocupados se desechan.

El reciclaje de papeles y cartones se inicia con la recolección en zonas urbanas, de éstos materiales usados, para transformarlos en nuevos papeles y bandejas de pulpa moldeada. El material recolectado es destinado a las fábricas de papel, donde se le separan las fibras vegetales de las impurezas.

1.1.1.1. Fases del proceso de reciclaje del papel

- **Recolección:** Empresas intermediarias compran el material a recolectores individuales.

- **Clasificación:** Las empresas que recuperan los papeles los clasifican en distintas categorías, principalmente blancos, cafés, cartulinas y papel de diarios. Los papeles blancos se utilizan en la producción de papeles tissue; las cajas usadas de cartón corrugado servirán para producir nuevos papeles para corrugar, etc.
- **Enfardado:** Los papeles de diferentes categorías son prensados en grandes fardos; cada uno de estos fardos contendrá un tipo específico de papel usado.
- **Almacenamiento:** Los fardos son almacenados en las empresas clasificadoras, a la espera de ser transportados a las fábricas de papel.
- **Transporte:** Los fardos son transportados en camiones a las fábricas de papel que usan el papel reciclado como materia prima.
- **Tratamiento:** Las impurezas pesadas (metales, alambres) son separadas y entregadas a otras industrias para ser reprocesadas.

SOREPA es la filial especializada de Empresas CMPC en el reciclaje de papeles, y efectúa las labores de compra, recolección, clasificación, enfardado y transporte del papel que será reciclado.

Con el papel reciclado se producen en Chile 320 mil toneladas anuales de papeles de embalaje, cuya materia prima son cajas de cartón corrugado usadas y diarios viejos. También son fabricados con papel reciclado los papeles *tissue* (tipos de

papeles utilizados preferentemente en productos de higiene personal, en el ámbito doméstico y como material sanitario), algunas cartulinas, algunos papeles de impresión y escritura, y papeles de envolver.

1.1.2. Proceso de fabricación de pasta de papel recuperado

Antes de comenzar con el proceso de reciclado, convirtiendo el papel usado en pasta de papel, y en función del tipo de papel que se va a producir, es necesario realizar una clasificación del papel recuperado según un listado de calidades que dependen del tipo de pasta empleada para la fabricación del papel original (mecánica, kraft, química, etc.) y la cantidad e intensidad de mancha que tiene el papel usado (impreso, mecanografiado, pintado, etc.).

1.1.3. Disgregación

Una vez separada la materia prima según las calidades, los fardos de papel y cartón que se encuentran apilados en los patios de acopio de la empresa, son llevados hacia una cadena transportadora que los trasladan hacia un *pulper* al inicio de Máquina-20.

En este *pulper* el papel y cartón que cae desde la cadena transportadora, son disgregados con agua industrial como una especie de licuadora, desintegrando el papel y formando una pasta acuosa que contiene las fibras de celulosa. El *pulper* es una pila circular con un disco ubicado en el fondo que lleva una serie de aspas sin filo

que sobresalen y que al girar hace que el material se disgregue y sea evacuado por una cámara de extracción.

1.1.4. Depuración de la pasta

La pasta que se produce en el *pulper* tiene que ser depurada ya que puede contener una serie de materiales impropios que pueden perjudicar el proceso. En una primera etapa, se separan los componentes que vienen adheridos al cartón y que no sirven para la fabricación del papel como plásticos, alambres, cueros, etc. Estos desechos son retirados a través de una "trenza" que se enreda con estos desechos y los retira. Posteriormente se realiza una depuración gruesa, en donde son retirados materiales de gran tamaño, como piedras, por medio de un colador. En una tercera etapa se efectúa una depuración fina, en donde por diferencia de peso, se separan materiales livianos como plumavit y pesados como es el caso de la arena.

1.1.5. Refinado

Antes de que la pasta de papel alimente la denominada "máquina de papel" se procede a refinar la pasta de papel. A través del refinado se modifican algunas de las propiedades físicas de las fibras de celulosa para darle las características necesarias para la fabricación del papel, permitiendo que las fibras sean más flexibles y aumentando su superficie. El tratamiento se basa en la separación de las fibras del papel por medio de fuerzas de cizalladura en un par de discos de fricción, denominados refinadores mecánicos. Un refinador consiste básicamente en la

conjunción de dos discos de metal, uno de los cuales permanece inmóvil, y el otro se encuentra girando a gran velocidad (1800 rpm), y en cuyas caras comunes existen unos surcos o ranuras de profundidad variable. La separación de estos discos depende del tamaño inicial de la pasta y del tamaño final deseado de las fibras separadas.

1.1.6. Adición de aditivos

Los aditivos permiten mejorar las características del papel elaborado añadiendo una serie de sustancias tales como carbonato de calcio, talco, almidones, etc. Cada sustancia produce una serie de resultados específicos:

- Almidón catiónico: Da mayor rigidez y resistencia al papel.
- Almidón nativo: Se utiliza para el pegado entre capas.
- Almidón oxidado: Mejora la lisura y las características de impresión del papel.
- Agentes de retención: Mejora la retención y drenaje del papel en la mesa formadora.
- Carbonato de calcio: Mejora la blancura y opacidad del papel.
- Talco: Elimina los contaminantes del tipo de adhesivo.

1.1.7. Alimentación de la máquina de papel

Tras superar los procedimientos descritos, la pasta de papel entra en la máquina papelera, un mecanismo muy complejo que se puede dividir en dos secciones principales:

1. Sección húmeda y formación: La pasta de papel se dosifica sobre una malla plástica que se mueve por unos rodillos. En este proceso la pasta va perdiendo el agua que contiene por gravedad y succión (en la mesa plana, a través de unos cilindros aspiradores), obteniendo un papel 20% seco. Luego pasa a un sector de prensa húmeda, llegando a obtener un 50% de secado en el papel.
2. Sección seca: En esta sección se procede al secado del papel por medio de unos cilindros giratorios calentados con vapor de agua a baja presión por los cuales transita la hoja de papel. En este proceso, la hoja pierde hasta un 93% del agua que contenía.

Una vez listas las bobinas de papel, se envían a las diferentes fábricas corrugadoras de productos de papel, para su conversión en los distintos productos.

1.2. Metodología empleada para la cuantificación analítica de metales en material celulósico

1.2.1. Métodos de extracción-digestión

1.2.1.1. Digestión ácida asistida por microondas

La determinación del contenido de metales pesados presentes en los papeles producidos por la empresa Papeles Cordillera S.A, involucra la destrucción total de dicha matriz, con el fin de lograr la disolución de los metales que posteriormente serán cuantificados mediante una técnica apropiada.

La metodología mas empleada para lograr la disolución de los metales consiste en una digestión en medio ácido en caliente. Se emplean ácidos individuales o mezclas de ácidos (P ej. agua regia, HNO_3/HCl en proporción 1/3, la cual se puede considerar como selectiva, ya que muchos de los elementos mayoritarios y minoritarios son atacados de manera incompleta; Por su parte, la digestión con tres ácidos $\text{HNO}_3\text{-HF-HCl}$ es una poderosa técnica de descomposición que permite resultados "cuasi" totales para un espectro amplio de elementos. También se puede considerar mezclas de ácidos con algún oxidante de carácter neutro (P ej. $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$).

El HNO_3 usado con el HF o con el HClO_4 proporciona una buena extracción de metales, destruye la materia orgánica y disuelve todo el precipitado de metales adsorbidos, a la vez que extrae en cierta cantidad metales inertes unidos en forma cristalina a otros compuestos. De esta forma obtendremos la totalidad de metales

presentes en la matriz de estudio, incluyendo a los biodisponibles y los menos solubles, los cuales se encuentran no disponibles para el organismo.

Dependiendo de la mezcla de reactivos empleada y de las condiciones de la digestión (temperatura, presión y potencia), se logra degradar la matriz original en mayor o menor medida, y de este modo solubilizar una fracción o la totalidad de los metales presentes.

En la década de los 80` se desarrollaron equipos de digestión que utilizan las microondas como fuente de energía para calentar la mezcla de ácidos y la muestra, dentro de un recipiente cerrado. Esta metodología permite lograr una digestión más eficiente de las muestras gracias a la combinación de presión y temperatura alta. Adicionalmente, al ser realizada la digestión en un recipiente cerrado, se evita la pérdida de elementos volátiles como el mercurio. Por otro lado esta metodología cumple con los objetivos de seguridad y repetibilidad, permitiendo digerir mayor número de muestras cada vez.

La digestión por microondas es aplicable a una gran diversidad de matrices, encontrando las mayores ventajas en el caso de muestras sólidas, ya que evita las dificultades propias de una digestión abierta y logra una solubilización más eficaz de los analitos de interés presentes en la muestra, en un tiempo más corto, no superior a los 25 minutos.

1.2.2. Método de plasma de acoplamiento inductivo (I.C.P)

Entre las metodologías empleadas para la cuantificación de metales pesados se encuentra la espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Esta técnica analítica consiste en una corriente de flujo de gas argón ionizado por aplicación de un campo de radiofrecuencias. Este campo está acoplado inductivamente al gas ionizado por una bobina refrigerada con agua que rodea a una lámpara de cuarzo que soporta y confina el plasma. En un nebulizador y cámara de pulverización, se genera un aerosol de la muestra que se lleva al plasma. El aerosol de la muestra se inyecta directamente en el ICP que somete a los átomos que lo componen a temperaturas muy altas, que excita eficazmente la emisión atómica. La longitud de onda de la radiación emitida es específica de cada elemento, lo que permite su identificación. Además, la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra.

Este instrumento permite determinar simultáneamente y con una excelente precisión y exactitud varios elementos en una misma muestra, y a un costo relativamente reducido, si se considera la cantidad de datos que se obtienen. Los límites de detección instrumental, si bien son ligeramente superiores a los de la técnica de espectrometría de absorción atómica con horno de grafito, son muy buenos para la mayoría de las aplicaciones ambientales.

Sus parámetros analíticos resultan suficientes para el análisis de la mayor parte de los metales usualmente presentes en estas matrices celulósicas. La determinación química de metales en papeles reciclados puede ser compleja, esto debido a su diversidad de origen, por niveles de concentración relativamente bajos para algunos metales presentes en las muestras y al hecho de la necesidad de solubilizar los analitos. No obstante, las características del equipo hace confiable la metodología de espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP), especialmente respecto de su selectividad.

La utilización de esta técnica, requiere que las muestras se introduzcan en el equipo en forma líquida; por tanto, las muestras deberán ser tratadas previamente con una digestión ácida, parcial o cuasi total. Existe una variada combinación de reactivos para la lixiviación en medio ácido. Para la determinación del contenido de los metales, las muestras se disgregaron con mezclas de reactivos (HNO_3 y H_2O_2) dentro de un horno microondas Milestone Ethos 1 con potencia máxima de 1500 W. Posteriormente se determinó la concentración mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en un equipo Perkin-Elmer modelo Optima 3300 XL. El equipo utiliza un detector de UV con un intervalo de longitud de onda desde 165-403 nm y un detector de visible con un intervalo de 404-782 nm. El gas utilizado para la ionización fue argón. El equipo está automatizado y conectado a un ordenador PC y por medio del software ICP WinLab se procesan los datos experimentales.

1.2.3. Determinación directa de mercurio con mercuriómetro

El análisis directo de mercurio se realizó en base al método 7473 de la EPA, en el cual se establece la determinación de mercurio total en muestras sólidas y acuosas, a través de un procedimiento que integra la descomposición térmica de las muestras y la posterior detección por absorción atómica. Este reduce el tiempo total de análisis de la mayoría de las muestras a menos de 5 minutos, sin tratamiento químico previo.

En un comienzo, las muestras de papel son introducidas a un recipiente metálico utilizado para contenerlas y transportarlas para la descomposición térmica. Las muestras son sometidas a un calentamiento controlado en un horno de descomposición usado para liberar de ellas el mercurio. Una vez que las muestras son introducidas al recipiente, éste es conducido automáticamente a un tubo de cuarzo de descomposición. El tubo de descomposición se calienta por dos hornos programables de forma independiente, los cuales son capaces de mantener una temperatura de al menos 750°C. Las muestras se secan y se descomponen térmica y químicamente en presencia de oxígeno, produciendo la liberación de vapor de mercurio y otros productos. Los productos de la descomposición son transportados por flujo de oxígeno a la sección catalítica del horno donde son atrapados los elementos en forma de óxidos o compuestos complejos y los gases elementales. Los productos de descomposición restantes son transportados por flujo de oxígeno a un amalgamador que atrapa selectivamente al mercurio. El amalgamador es un sistema compuesto de partículas de oro en una gran relación superficie/volumen con el fin de amalgamar vapor de mercurio por procesos de fusión.

Después de que el sistema es lavado con el oxígeno para eliminar cualquier resto de gases o productos de descomposición, el amalgamador se calienta rápidamente con el horno de liberación, liberando el vapor de mercurio. El vapor de mercurio pasa a través de dos cubetas de absorción, en serie, que están separados por un frasco de recolección fuera del eje óptico. La trayectoria del flujo a través de el espectrómetro y las cubetas se mantiene en aproximadamente 120°C para evitar la condensación y reducir al mínimo los consiguientes efectos. Una lámpara de vapor de mercurio se utiliza como fuente de luz. El detector está conectado a un ordenador para la adquisición de datos y análisis.

El esquema de trabajo del sistema de análisis de mercurio se ilustra en la Figura 1.

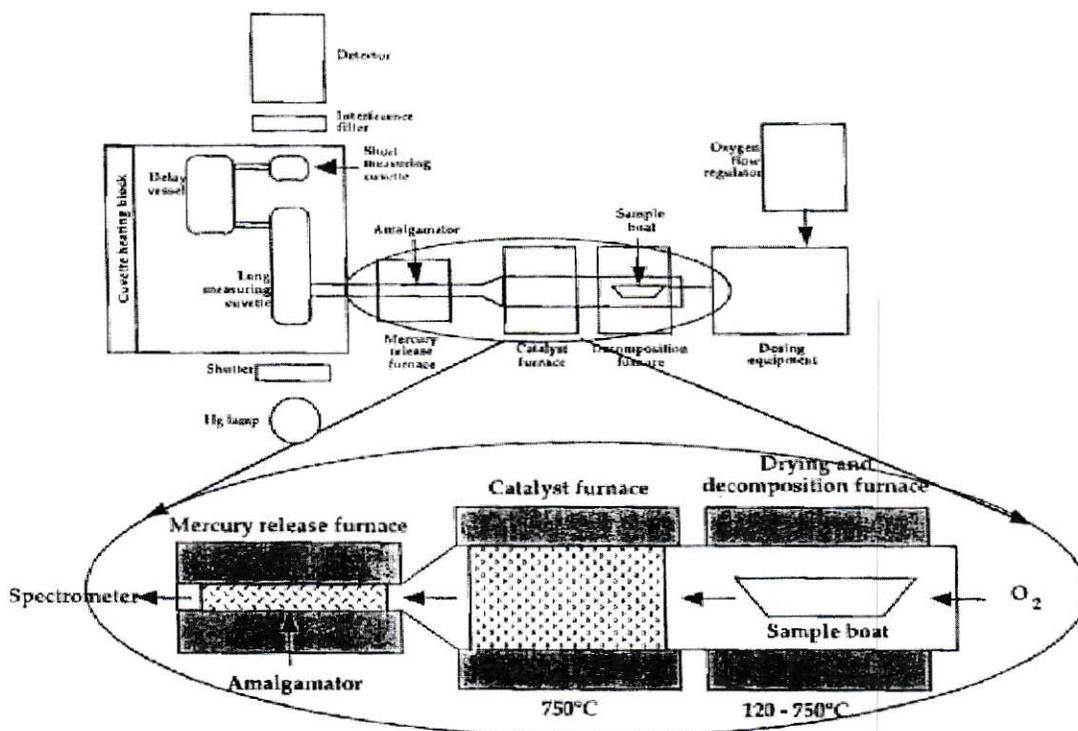


Figura 1. Diagrama del sistema de análisis de mercurio.

1.3. Generalidades del uso de envases de papel y cartón para alimentos

El papel y el cartón han sido y son materiales de envase o embalaje muy utilizados a lo largo del tiempo en diversos sistemas, desde envases primarios hasta componentes de embalajes, constituyendo el 40% de todos los envases del mundo. Estos materiales son los más fáciles de reciclar y coleccionar como desecho post-consumo. Aunado a lo anterior, su versatilidad y ligereza han hecho que con preferencia sean empleados en productos alimenticios (Mathlouthi, 1994; Nerín y col., 2007; Rodríguez Tarango, 1997).

Por mucho tiempo, los envases de papel y cartón se elaboraron sólo con pulpa virgen. Sin embargo, a partir de 1960, comenzó el uso de pulpa reciclada y por ende, su incorporación en los envases, a nivel mundial. En la actualidad se está impulsando de manera significativa el reciclaje de papel y cartón debido, principalmente, a la facilidad de abastecimiento de materia prima, ya sea por proximidad o por motivos económicos, aunque existen también otros factores como son la conciencia medioambiental de los consumidores, el impulso legislativo, el costo económico y el uso más eficiente de los recursos naturales.

No cabe duda que reciclar es primordial para economizar energía, evitar la contaminación de las aguas y salvar los bosques. Sin embargo, aunque este proceso incluye diversos pasos de depuración y eliminación de contaminantes, no es posible asegurar que el material obtenido esté totalmente limpio y pueda ser usado en contacto con alimentos. De hecho, se ha demostrado que el papel y el cartón contienen contaminantes de diversos orígenes, los cuales pueden ser transferidos a los alimentos

en contacto con estos materiales (Nerín y col., 2007). Además, se sabe que existe un incremento en la concentración de metales pesados en productos reciclados (Parry y Aston, 2004).

1.4. Tipos de papeles fabricados por Papeles Cordillera S.A

Los papeles se clasifican en productos vírgenes, cuando son elaborados con materia prima a base de astillas de madera y en productos reciclados, cuando se elaboran con fibras recuperadas. El nivel de material reciclado en cada tipo de papel y cartón varía de acuerdo al uso final del producto. Hay estudios que demuestran que los envases de alimentos fabricados con papel virgen presentan baja migración de compuestos químicos. En el caso del papel reciclado su uso conlleva mayor riesgo y puede convertirse en un riesgo potencial para la salud del consumidor. Las posibles fuentes de contaminación del papel reciclado se encuentran principalmente en aditivos y componentes de tintas empleadas en los procesos de impresión y etiquetado a los que se someten previamente los envases. El papel y el cartón recuperados pueden variar en origen e incluir papel que contiene tintas de impresión, adhesivos, elementos traza, ceras, blanqueadores ópticos, plásticos, hidrocarburos aromáticos, compuestos orgánicos volátiles, agentes de curado y a prueba de grasa, aminas, biocidas y surfactantes (Ozaki y col., 2006; Mathlouthi, 1994; Triantafyllou y col., 2005; Triantafyllou y col., 2007).

La empresa Papeles Cordillera S.A produce papeles mayoritariamente a partir de fibras recuperadas, lo que presenta excelentes beneficios medioambientales y

sociales al reutilizar papeles y cartones, disminuyendo las alternativas para que lleguen a los basurales. A partir de estas materias primas se producen diversos tipos de papeles, destinados a distintos usos en el mercado:

- Papeles para Corrugar

Se usan en la fabricación de todo tipo de cajas que deben responder a exigencias mecánicas con resistencia al apilamiento, manipulación y conservar en buenas condiciones los productos hasta el lugar de destino.

Estas cajas van a los mercados: hortofrutícolas, industria del salmón, industriales y vitivinícola y para responder a estos mercados, se ofrece una gama completa de tipos de papeles y en distintos gramajes para cada una de las necesidades técnicas. Entre los tipos de papeles para corrugar encontramos:

Liner Blanco: Papel fabricado con 2 capas. El anverso está compuesto de fibras vírgenes de celulosa blanqueada de pino y eucalipto y el reverso está fabricado con 100% fibra reciclada.

Liner Cordillera: Papel producido con 100% de fibra reciclada. La cara exterior tiene la fracción larga del DKL, lo que da al cartón corrugado fabricado con este papel, buenas características de acanalado y doblado.

Test Liner: Papel producido con una mezcla de fibra reciclada y corrugado, cuyo proceso permite una excelente limpieza y fraccionamiento de las fibras.

Onda: Papeles producidos mayoritariamente con recortes de cartón corrugado (OCC) y diarios en pequeña proporción. Se pueden utilizar en cualquier tipo de cajas para el mercado industrial y hortofrutícola (para este último se prefiere usar ondas encoladas, ya que la pérdida de resistencia en cámaras de frío es más lenta que con ondas sin encolar).

- Papeles para uso Industrial

Estos papeles son fabricados para fibrotambores, caños y esquineros. Su utilización principal es la protección de bordes, fijación y consolidación de carga en productos para la industria del papel corrugado.

- Papeles de Construcción

Estos papeles son fabricados para planchas de yeso, son cartones de alta resistencia que revisten por ambas caras al complejo, compuesto por un núcleo de yeso y aditivos especiales. Su utilización principal es la conformación de soluciones constructivas de tabiques y cielos interiores en proyectos de edificación con las características ignífugas y aislantes acústicos. Son papeles producidos 100% con fibra reciclada.

- Papeles para Envolver, Embalaje y Laminado

Son fabricados tanto en la industria como en el comercio para la fabricación de saquitos o como soporte de otros papeles. Para envolver masivo, como seda blanco, kraft, generadores de gases, embalaje KP, KPK para laminar.

Se encuentran disponibles en distintos gramajes y se pueden desarrollar nuevos productos, de acuerdo a las necesidades del cliente.

- a. Eco Kraft Café

Estos papeles son fabricados con el 100% de fibras recicladas (recortes de papeles Kraft y/o cartón corrugado), de color natural (café) provenientes principalmente de los papeles recuperados. Su mercado es masivo en el comercio y de uso industrial.

- b. Eco Kraft Extra Café

Estos papeles son fabricados con una mezcla de celulosa virgen y fibras recicladas. Son utilizados principalmente para la industria y el comercio.

- c. Kraft Especialidad

Estos papeles son fabricados con el 100% de celulosa.

d. Laminados

✓ **Generadores**

Son papeles fabricados utilizando celulosa blanqueada de Eucalipto (Fibra corta), de Pino (Fibra Larga) y de recorte blanco tratado, los cuales mediante el proceso de extrusión de resina de polietileno de baja densidad, es utilizado para el recubrimiento de los papeles. Se aplica principalmente en la preservación de uva de mesa, sachet de azúcar y sal.

✓ **Embalaje**

Son papeles fabricados principalmente para la industria del embalaje. Se usa para embalaje de rollos y resmas.

✓ **Aislantes**

Son papeles fabricados principalmente para el comercio, utilizados para la aislación térmica. Se emplea en envases recubiertos, envases para refrescos y flanes, etiquetas para jugos.

También encontramos papel Seda blanco, que es un papel blanco monolúcido (con brillo por una cara), fabricado fundamentalmente con celulosa blanqueada de fibra larga y pequeñas proporciones de fibra corta blanca y recorte blanco.

El papel Mantequilla es fabricado con 100% de celulosa blanqueada fibra larga y corta. Tiene aditivos en masa y superficie (sizepress), los cuales, junto al tratamiento apropiado que se hace a las fibras de celulosa, le imparten sus principales características.

Tabla 1. Resumen de los tipos de papeles analizados y sus características.

Destino	Clase de papel	Nombre del papel	Gramaje (g/m ²)	Aplicación	Máquina Productora
Papel para corrugar (cajas)	Liner Blanco	Test Liner 402-T	135	Para tapas exteriores	20
		Liner Blanco Industrial	140		20
		843-T Liner blanco	175		20
		Liner Blanco	250		20
	Liner Cordillera	Liner Cordillera 418-T	275	Para las tapas de cajas	20
		411-T	275		20
	Onda	Onda extra 609-T	195	Para las ondas o tapas de cajas	20
		627-T Onda	270		20
Papeles para uso Industrial y de Construcción	Ivory	489-T Ivory	180	planchas de yeso	20
Papeles para Envolver, Embalaje y Laminado		Fruta	17	Envolver frutas de exportación y otros alimentos	10
		Seda 300-j	20		10
		Mantequilla 314-j	40		10
		Generadores 394-j	60	Preserva de uva de mesa, sachet azúcar y sal	10
		Eco Kraft 337-j	75	Envolver masivo	10
		361-H Kraft Envolver	100		8
		Onda 601-H	120		8

Fuente. Elaboración propia.

1.5. Fenómeno de Migración

La contaminación de alimentos por componentes de los envases se realiza mediante un proceso denominado migración. Este término define la transferencia de masa de una fuente externa hacia el producto envasado, en el cual pueden ocurrir cambios en la composición por la incorporación de sustancias migrantes que afecten sensiblemente sus características sensoriales, modificando su calidad y aceptación comercial. Además, en algunos casos, los compuestos que migran del papel al alimento son de carácter tóxico para el organismo humano, lo que ocasiona que el alimento deje de ser apto para el consumo. El uso de fibras recicladas para el envasado de alimentos puede ser problemático mientras se desconozca el mecanismo mediante el cual algunos químicos resisten el proceso de lavado durante el reciclado y posteriormente migran desde de las fibras de celulosa hacia los alimentos (Catalá y Gavara, 2002; Sturaro y col., 2006).

La mayoría de los casos de migración reportados para papel se refieren a compuestos volátiles. Debido a que el papel es poroso, la difusión de éstos dentro de la matriz ocurre, principalmente, a través de la fase gaseosa. Este proceso de difusión va a depender de las estructuras químicas de los contaminantes, la matriz que los contiene (celulosa) y las condiciones de temperatura y humedad del sistema. Las fibras de celulosa tienen una carga neta negativa por los grupos carboxilo de los carbohidratos y los grupos hidroxilo de las ligninas. En consecuencia, sustancias ricas en electrones presentan repulsión neta y no se quedan retenidas en las fibras, ocurriendo lo contrario con los compuestos con carga neta positiva (Nerín y col., 2007; Triantafyllou y col., 2005).

El gramaje (gramos de papel por metro cuadrado) y el espesor del papel tienen un efecto significativo sobre la migración. Cuando el papel presenta mayor gramaje, los componentes adsorbidos se retienen más fuertemente y entonces se reduce la tendencia de migración. El porcentaje de papel reciclado no influye en la velocidad de migración, pero la cantidad de masa transferida se incrementa a medida que el contenido de pulpa reciclada aumenta, debido a que estos materiales poseen mayor concentración de compuestos migratorios (Triantafyllou y col., 2007; Nerín y col., 2007).

De forma general, se puede decir que la migración de contaminantes presentes en el papel reciclado depende de las características del papel o cartón, la naturaleza de los contaminantes, las características del alimento, la temperatura y el tiempo de exposición.

1.6. Contaminantes de alimentos presentes en envases de papel y cartón

- Envases en contacto con alimentos que se lavan, sin cáscara o pelados

En condiciones en que el alimento se consuma lavado, sin cáscara o pelado, la migración de los contaminantes vinculados a fibras recicladas desde el envase al producto alimenticio no será efectiva.

- Envases en contacto con alimentos secos, no grasos

Diisopropil-naftalenos (DIPNs): La fuente esencial de los DIPNs es el papel autocopiante recuperado, en el que se usan como disolventes. Varios investigadores han puesto de manifiesto la presencia de cantidades significativas de DIPNs en distintas calidades de papel, encontrándose que migran rápidamente incluso a los alimentos secos, considerados con menor riesgo de contaminación por migración, e incluso a través de una cámara de aire.

No existen datos finales de la evaluación toxicológica de los DIPNs, pero tampoco los estudios toxicológicos muestran la necesidad de establecer un límite para los DIPNs en el papel y cartón (FSA, 1999) (Bediollsa y Dunkel, 1997) (Boccacci et al., 1999) (Sturaro et al., 1994).

Los tintes en papeles autocopiante pueden causar dermatitis de contacto en personas sensibles.

Terfenilos parcialmente hidrogenados (HTTP): Estos compuestos también se originan a partir de papel autocopiante que se puede encontrar en el papel reciclado.

Ftalatos: Los Ftalatos están ampliamente diseminados en la naturaleza debido a la amplia utilización y su lenta degradación. Su presencia en los materiales de envase puede provenir de aditivos en adhesivos, tintas de imprimir y en barnices. Aunque las tintas de imprimir no estén en contacto directo con los alimentos, se ha encontrado que los plastificantes que las contienen pueden migrar al alimento a través del material de envase o durante el almacenamiento en bobinas, por el efecto "set-off". Los Ftalatos

han sido clasificados como “Tóxicos” en la 28ª Modificación de la Directiva de Sustancias Peligrosas 67/548/CEE, siendo excluidos de las tintas de imprimir por CEPE. Su uso ha descendido significativamente en los últimos años.

Los Ftalatos detectados en los papeles y cartones fabricados con fibras recicladas de celulosa poseen toxicidad reproductiva, como ocurre con el BBP, tal como indica la opinión de EFSA (2005).

El SCF (Comité Científico sobre alimentos) ha establecido una TDI para algunos Ftalatos cuyos límites se reflejan en la Directiva 2002/72/CE, relativa a los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios.

Solventes: Se conocen como tintas solventes, aquellas en las que la base de disolución de sus pigmentos son las bencinas y otros disolventes orgánicos no polares. Al contrario que las tintas DYE, cuyo solvente es el agua, las tintas solventes se caracterizan por una alta resistencia a la decoloración por la acción de la luz solar. Se utilizan habitualmente para aquellos trabajos de impresión digital, donde es preciso que las artes gráficas soporten las condiciones de luz, abrasión y humedad propias de las superficies que quedan expuestas a la intemperie.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP): Análogamente ocurre con el potencial cancerígeno en animales de algunos de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, considerados como posibles contaminantes de los papeles fabricados a partir de fibras recicladas (EFSA, 2002).

Benzofenonas: Estos compuestos pueden estar presentes en los papeles que utilizan tintas de curado UV y barnices, usados comúnmente como un fotoiniciador. Directivas de la Unión Europea para los plásticos, presentan una lista de LME para benzofenona de $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de alimento.

- Envases en contacto con grasas y / o con alimentos acuosos

Cetona de Michler (4,4'-bis-(dimetilamino)benzofenona): Aunque no hay evaluaciones recientes, es sospechosa de carcinógenesis para el hombre. Se ha encontrado raramente en papel. Fue usada como fotoiniciador UV en el curado de tintas de imprimir de envases de alimentos, pero actualmente está prohibida (Department of Health and Senior Services, 2001).

4,4-Bis-(dietilamino)benzofenona) (DEAB): Se origina también del uso como fotoiniciador UV en el curado de tintas de imprimir. Para las especificaciones y el análisis ver Cetona de Michler.

Aminas Aromáticas Primarias, se sospecha que sea un cancerígeno: Las AAP (Aminas Aromáticas Primarias) pueden aparecer como consecuencia de impurezas o productos de degradación de isocianatos aromáticos empleados en la fabricación de poliuretanos o de colorantes preparados por diazo-acoplamiento de las tintas de imprimir. En el caso de algunas de las Aminas Aromáticas la valoración como carcinógenas para el hombre, es conocida perfectamente según diversos informes de la Agencia Internacional del Cáncer de Lyon.

Se ha establecido una lista de AAP con riesgo toxicológico en la 19ª modificación de la Directiva 76/69/CE (2002/61/CE). La prohibición establecida por esta última Directiva 2002/61/CE para dichas sustancias hará que desaparezcan de las tintas y por lo tanto del papel y cartón.

Agentes Blanqueadores Fluorescentes: Se agregan a muchos tipos de papeles con el fin de mejorar su brillo aparente. En los EE.UU. y algunos países europeos sólo un Agente Blanqueador Fluorescentes se enumera en el documento técnico N° 1 - Lista de sustancias que se utilizarán en la fabricación de materiales y objetos de papel y cartón destinados a entrar en contacto con productos alimenticios. Como la mayor parte del papel recuperado contiene agentes blanqueadores fluorescentes, es muy probable que el papel fabricado de fibras recicladas contengan estas sustancias.

El EN 648 especifica el método de ensayo para estos compuestos. La migración de los blanqueadores ópticos se estima visualmente y se señala en una escala de 1 (fuerte migración) a 5 (sin migración). Esta metodología debe ser considerada como una prueba positiva/negativa de migración: si la marca es de 5, no hay migración y el material puede ser usado en contacto con grasas y / o de alimentos acuosos; si se obtiene un valor de 4 o más bajo hay migración y el material no cumple con la normativa.

Azo colorantes: Los problemas toxicológicos de los compuestos azoicos provienen de las aminas que pueden formarse por ruptura del grupo azo, siendo aplicable lo establecido para las AAP.

1.7. Legislación referente a papel y cartón reciclado en contacto con alimentos

1.7.1. Regulaciones de la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA)

Es de suma importancia establecer un criterio que asegure que el papel y el cartón fabricados de fibra reciclada sean inocuos y puedan ser utilizados como envases alimenticios. Debido a esto, agencias reguladoras de diferentes países han publicado legislaciones con el fin de controlar el uso de fibra reciclada. Éste es el caso de la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) de Estados Unidos, la cual apoya el reciclado y el más amplio objetivo social de minimizar la cantidad de materiales que contribuyan al aumento de los desperdicios sólidos urbanos. Lo anterior, siempre y cuando dichas acciones estén en armonía con su misión de proteger la salud pública y con la ley que establece que un alimento está adulterado “si lleva o contiene cualquier sustancia tóxica o nociva que pueda resultar perjudicial a la salud”; excepto si dicha sustancia es parte inherente del alimento. La reglamentación en Estados Unidos, publicada en el Código de Regulaciones Federales (21 CFR 176.260), permite la recuperación de fibra a partir de papel y cartón para volver a producir pulpa que se utilizará nuevamente en la fabricación de productos de papel y cartón en contacto con alimentos. La pulpa recuperada debe ser segura para emplearse como componente de artículos usados en la preparación, procesamiento, producción, envasado, tratamiento, embalaje, transportación y almacenamiento de alimentos. Las reglamentaciones restringen las fuentes de la fibra recuperada a: (1) desperdicios industriales de la fabricación de productos de papel y cartón y (2) productos de papel y cartón usados y recuperados tras el consumo. Esta reglamentación es muy clara en establecer que ni los desperdicios industriales ni los

materiales recuperados pueden contener sustancias tóxicas o nocivas, retenidas en la pulpa recuperada, que puedan migrar al alimento.

1.7.2. Guías de la FDA sobre la calidad del reciclado de envases de papel destinadas a la industria

La Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) es la institución encargada de la creación de las directrices dirigidas a la industria del papel, las que se pueden utilizar para determinar si los productos de papel hecho con pulpa recuperada son lo suficientemente puros para sus aplicaciones en contacto con alimentos. En mayo de 1992, la FDA emitió un documento de orientación para ayudar a los recicladores de plásticos en la evaluación de sus procesos para el reciclaje de plásticos post-consumo a través de pruebas de desafío. En las directrices, tituladas "Puntos a considerar para el uso de plásticos reciclados en el envasado de alimentos: Consideraciones Química" (FDA, mayo de 1992) (en adelante, "Puntos a tener en cuenta"), se describen los datos requeridos por el organismo para efectuar procesos de producción de plásticos reciclados adecuados para aplicaciones en contacto con alimentos. La orientación de la FDA en los puntos a tener en cuenta sigue siendo una descripción válida del régimen de pruebas básicas para confirmar la eficacia de un proceso de reciclado en la eliminación de contaminantes, tomándose como modelo de orientación para el reciclado del papel.

En las directrices de papel reciclado se discuten los datos necesarios para determinar si un proceso de reciclaje de papel en particular es suficiente para eliminar sustancias indeseables que podrían estar presentes en la pulpa de papel recuperado

En este sentido, la FDA es probable que recomiende los estudios para demostrar la eficacia de un proceso de reciclaje específico, en la limpieza del papel que ha sido deliberadamente expuesto a una serie de sustancias químicas o de posibles contaminantes que se pueden encontrar en la pulpa reciclada.

De acuerdo con la agencia oficial, el documento de orientación está dirigido a los miembros de la industria del papel que deseen presentar una solicitud ante la FDA para obtener la confirmación de la Agencia de la idoneidad de un proceso de reciclado en particular. En la guía se indica los datos que deben presentarse para permitir la revisión de la FDA. La presentación de este documento es, sin embargo, totalmente voluntario; los fabricantes de productos de papel reciclado son libres para determinar por sí mismos si sus productos cumplen con las normas adecuadas en la normativa de aditivos alimentarios, que no es necesario obtener el permiso de la FDA antes de la comercialización de un producto de papel reciclado.

En el caso de los materiales plásticos, a la FDA le preocupa que los contenedores destinados a ser reciclados pudieran estar contaminados como resultado de la reutilización de los envases por parte de los consumidores para almacenar sustancias peligrosas antes de colocarlos en la corriente de reciclaje. En el caso del papel, la Agencia se centra en los aditivos y coadyuvantes que se pueden encontrar en el papel desde su fabricación original, en contraposición a la contaminación resultante de los consumidores durante la reutilización del papel antes de colocarlo en la corriente de reciclado.

Una diferencia importante entre los plásticos reciclados y los recuperados de celulosa, es que la Agencia ya ha considerado y emitió una regulación para cubrir la segunda. En particular, la sección 21 C.F.R. 176.260 prevé la utilización de la pulpa de fibra recuperada que proviene de (a) los residuos industriales, excepto los que contienen una sustancia tóxica o nociva que se mantiene con la pulpa en la recuperación y puede migrar a los alimentos, o (b) el rescate de papel y cartón utilizados, de nuevo, con exclusión de (i) materiales que contengan sustancias tóxicas o nocivas capaces de ser retenidos en la pulpa recuperada y migrar a los alimentos o, (2) que a partir del papel usado para el transporte o la manipulación de dichas sustancias. Ejemplos de las sustancias no deseadas que pueden estar en el papel son los bifenilos policlorados (PCBs), metales pesados, compuestos orgánicos semi-volátiles, compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), dioxinas, agentes blanqueadores fluorescentes, tintas, fotoiniciadores, antiespumantes, productos antimoho, materiales de revestimiento, adhesivos y los contaminantes microbianos. El propósito de esta sección es garantizar que el producto final sea convenientemente puro para su uso en contacto con los alimentos.

1.7.3. Regulaciones del MERCOSUR

El bloque regional Mercosur (Mercado Común del Sur), integrado por Argentina, Brasil, Paraguay, Uruguay y Venezuela, ha establecido una legislación en el ámbito de envases y equipamientos en contacto con alimentos, constituidos por distintos materiales, entre ellos papel-cartón y celulosa regenerada en contacto con alimentos. En la resolución GMC N° 52/99 de acuerdo al reglamento técnico Mercosur, Material celulósico reciclado, se establece:

“Las fibras celulósicas provenientes de material reciclado o fibras secundarias son aquellas obtenidas a través del reciclado de material celulósico y no a partir de fibra virgen. Las fibras secundarias pueden provenir de:

- ✓ La recuperación industrial de la fabricación de papel, cartón y cartón corrugado. Los desechos del proceso que retornan al mismo circuito de fabricación no son considerados para efectos de este reglamento, como material reciclado.
- ✓ Desechos del proceso de conversión de papel, cartón y cartón corrugado.
- ✓ Material fibroso celulósico post-consumo. Se debe evitar la utilización de fibras secundarias provenientes de la recolección indiscriminada de residuos que puedan comprometer la inocuidad o afectar los caracteres organolépticos de los alimentos”.

Aunado a lo anterior, las fibras recicladas deben ser obtenidas a través de procesos adecuados de limpieza y buenas prácticas de fabricación que aseguren calidad compatible con su utilización en contacto con alimentos. No deben quedar

retenidas en ellas sustancias tóxicas o perjudiciales para la salud que puedan migrar al alimento (MERCOSUR/GMC/RES. N° 52/99).

1.7.4. Unión Europea

De acuerdo a la Unión Europea, los papeles fabricados a partir de fibras recuperadas deberán cumplir con las especificaciones establecidas en los documentos técnicos No. 1 y 3 de la Resolución AP 2002/1 "Materiales y Artículos de Papel y Cartón que pretenden estar en contacto con alimentos". Según estas directrices, se deben determinar los residuos de las sustancias que hayan sido empleadas en la fabricación de papel aunque su destino no sea el alimenticio, porque mediante un reciclado posterior, éste puede utilizarse en la fabricación de envases alimentarios. Las sustancias cuyo residuo debe controlarse en los artículos de papel y cartón fabricados a partir de fibras recicladas son: MK, DEAB, DIPN, ftalatos, disolventes, colorantes azoicos, blanqueadores ópticos (FWA), aminas aromáticas primarias (sospechosas de ser carcinogénicas), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y benzofenona. En cuanto a la legislación que limita los metales pesados en envases, la Directiva 94/62 indica que la suma de los niveles de concentración de plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente presente en los envases o sus componentes no será superior a: $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1.7.5. Normativa de la Confederación de Gobernadores del Nordeste de EE.UU (CONEG)

En 1989, la Coalición de Gobernadores del Noreste de los Estados Unidos (CONEG) elaboró un modelo de legislación destinado a prohibir el uso de plomo, mercurio, cadmio y cromo hexavalente en las tintas de envases usados o vendidos dentro de los estados que promulgan la ley. El modelo de legislación CONEG establece que tan pronto como sea posible, y a más tardar a dos años después de la aprobación de la legislación, ningún fabricante o distribuidor podrá ofrecer para la venta o la promoción, envases y tintas de impresión utilizadas en el embalaje, que incluyan cualquier contenido de plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente, que sea intencionalmente introducido como un elemento. La legislación tiene por objeto regular la introducción intencionada de metales a un envase en lugar de los metales que están por cierto presente en el envase. El modelo de legislación CONEG establece los niveles de concentración de plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente. En concreto, la suma de los niveles de concentración no debe exceder de 600 partes por millón (ppm) en peso (0,06%) efectivo dos años después de que el Estado adopte la legislación, a $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (0,025%) a partir del tres años después de que el Estado adopta la legislación, y $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (0,01%) a partir del 4 años después de que el Estado adopte la legislación.

Sin embargo, la normativa CONEG también establece excepciones a estos niveles de concentración. En primer lugar, un envase está exento de los requisitos de la ley modelo, si tiene un código que indica que fue fabricado antes de la fecha efectiva de la legislación. En segundo lugar, un envase está exento de los requisitos de la ley, si el plomo, cadmio, mercurio o cromo hexavalente fue introducido en el envase para

cumplir con los requisitos de salud o la seguridad de la ley federal o porque no había otra alternativa viable (es decir, la sustancia regulada es esencial a la protección, seguridad en la manipulación o la función del contenido del envase). En estas circunstancias, se requiere que el fabricante solicite una exención al estado. El Estado podrá conceder una exención de dos años si se justifica por las circunstancias.

Los siguientes estados han aprobado leyes basadas en el modelo CONEG: Connecticut, Florida, Georgia, Illinois, Iowa, Maine, Maryland, Minnesota, Missouri, Nueva Hampshire, Nueva Jersey, Nueva York, Pennsylvania, Rhode Island, Vermont, Virginia, Washington y Wisconsin. La ley de Wisconsin, titulada "Reducción de Tóxicos en Envases", se encuentra en la sección Wisconsin Estatuto de 100.285. Con ciertas excepciones, actualmente se prohíbe la venta de un embalaje con una concentración total de plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente de $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. El nivel de $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ entró en vigor el 01 de junio del 1994. Fue precedida por un límite de $600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a partir del 1 de junio del 1992, y $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a partir del 1 de junio del 1993. La restricción de Wisconsin no se aplica a los envases fabricados con materiales reciclados hasta el 01 de junio del 1996. Por otra parte, la ley de Wisconsin no contiene una disposición penal.

Aunque menos de la mitad de los estados de EE.UU han adoptado la legislación CONEG de tóxicos, el número de estados que cuentan con esta legislación es lo suficientemente grande como para afectar la distribución nacional de los envases. Por otra parte, varios de los estados que cuentan con la legislación son grandes e influyen significativamente en las prácticas de otros lugares. En consecuencia, todos

los fabricantes de materiales de embalaje y componentes, incluyendo las tintas de impresión, deben ser conscientes de las necesidades CONEG.

1.7.6. Normativa chilena respecto a envases en contacto con alimentos

En Chile, no existen normativas específicas desarrolladas que regulen a los envases y embalajes celulósicos en contacto directo con alimentos. Sólo el Reglamento Sanitario de los Alimentos, en su Título II; párrafo III, artículos 122-129, dedicado a los envases y utensilios, establece que: “Los utensilios, recipientes, envases, embalajes, envoltorios y aparatos destinados a la elaboración, conservación, fraccionamiento y distribución de los alimentos, deberán estar contruidos o revestidos con materiales resistentes al producto y no cederán sustancias tóxicas, contaminantes o modificadoras de los caracteres organolépticos o nutricionales de dichos productos”.

El citado Reglamento esencialmente está orientado a los materiales metálicos y plásticos en contacto con los alimentos. En su artículo 125 se establece que los metales en contacto con los alimentos y sus materias primas no deberán contener más de uno por ciento de impurezas constituidas por plomo, antimonio, zinc, cobre, cromo, hierro, estaño considerados en conjunto, ni más de 0,01 por ciento de arsénico, ni otros contaminantes constituidos por metales o metaloides que puedan considerarse nocivos. Asimismo, los utensilios, recipientes, envases y aparatos fabricados con metales, no deberán ceder las sustancias antes señaladas en cantidades superiores a las indicadas.

En su artículo 126, se establece que todos los utensilios, recipientes, envases, embalajes, envolturas, laminados, películas, barnices, partes de aparatos, cañerías y accesorios de material plástico que se hallen en contacto con alimentos y sus materias primas, no deben contener como monómeros residuales más de 0,25 % de estireno, 1 ppm de cloruro de vinilo y 11 ppm de acrilonitrilo. Asimismo todos los objetos de materias plásticas no deben ceder a los alimentos más de 0,05 ppm de cloruro de vinilo o de acrilonitrilo, y ninguna otra sustancia utilizada en la fabricación de materias plásticas que puedan ser nocivas para la salud.

En el Título IV “De los contaminantes y residuos”, se establece en su párrafo I “De los metales pesados” los límites máximos permitidos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de producto final) de Arsénico, Cadmio, Cobre, Estaño, Hierro, Mercurio, Plomo, Selenio y Zinc en distintos tipos de alimentos. A continuación, los elementos que se indican en la Tabla 2, no podrán sobrepasar, en los alimentos señalados, los límites máximos siguientes:

Tabla 2. Límites máximos permitidos de Arsénico, Cadmio, Cobre, Estaño, Hierro, Mercurio, Plomo, Selenio y Zinc en los distintos alimentos señalados (Reglamento Sanitario de los Alimentos; DTO.N° 977/96 (D.OF. 13.05.97)).

	Límite máximo (mg·kg ⁻¹ de producto final)
Arsénico	
Aceites y grasas comestibles	0,1
Mayonesa	0,3
Azúcar blanca, dextrosa(anhidra, monohidrato y en polvo), jarabe de glucosa, lactosa, fructosa	1,0
Azúcar en polvo	2,0
Moluscos, crustáceos y gastrópodos	2,0*
Pescados frescos, enfriados, congelados y en conserva	1,0
Jugos de frutas y hortalizas	0,2
Jugos concentrados de frutas	0,2
Néctares de fruta	0,2
Manteca de cacao, chocolate, dulce de manteca de cacao	0,5
Chocolate no edulcorado, chocolate compuesto y relleno	1,0
Cacao en polvo y mezclas secas de cacao y azúcar; cacao sin cáscara ni germen, cacao en pasta; torta de prensado de cacao, polvillo de cacao (finos de cacao)	1,0
Cereales, legumbres y leguminosas	0,5
Sal comestible	0,5
Agua mineral de mesa	0,05
Otros productos líquidos	0,12
Otros productos sólidos	1,0
Cadmio	
Sal comestible	0,5
Agua mineral de mesa	0,01
Cobre	
Caseína ácida comestible y caseinatos comestibles	5,0
Aceites y grasas comestibles	0,1 no virgen
	0,4 virgen
Margarina	0,1
Mayonesa	2,0
Azúcar blanca	1,0
Azúcar en polvo, dextrosa (anhidra, monohidrato, en polvo), lactosa, fructosa	2,0
Jarabe de glucosa	5,0
Jugos de frutas y hortalizas	5,0 (1)
Jugos concentrados de fruta	5,0 (1)

Continuación.

Néctares de fruta	5,0 (1)
Mantecas de cacao	0,4
Chocolates, dulce de manteca de cacao	15,0
Chocolate no edulcorado	30,0
Chocolate compuesto y relleno	20,0
Cacao en polvo y mezclas secas de cacao y azúcar; torta de prensado de cacao	50,0
Cacao sin cáscara ni germen; cacao en pasta	30,0
Emulsiones lácteas para untar, pobres en grasa	0,1
Suero dulce en polvo y suero ácido en polvo, de calidad alimentaria	5,0
Caseína de cuajo comestible	2,0
Grasa de mantequilla	0,05
Sal comestible	2,0
Agua mineral de mesa	1,0
Otros productos	10,0
Estaño	
Frutas y hortalizas en conserva	250
Aceitunas de mesa	250
Conservas de pescados y mariscos	250
Jugos de frutas y hortalizas, excepto manzana, uva y grosella negra	200
Jugos de manzana, uva y grosella negra	150
Jugos concentrados de frutas, excepto manzana, uva y grosella negra	250
Jugos concentrados de manzana, uva y grosella negra	150
Néctares de fruta: damasco, durazno, pera, guayaba y cítricos	250
grosella negra y frutas pequeñas	150
Carne enlatada, jamón curado cocido, espaldilla de cerdo curada cocida, carne picada curada cocida, en recipientes estañados	200
en otros recipientes	50
Hierro	
Jugos de frutas y hortalizas	15,0 (1)
Jugos concentrados de fruta	15,0 (1)
Néctares de fruta	15,0 (1)
Mantecas de cacao	2,0
Grasa de mantequilla	0,2
Emulsiones lácteas para untar, pobres en grasa	1,5
Caseína de cuajo comestible	5,0

Continuación.

Caseína ácida comestible	20,0
Caseinatos comestibles	20,0 en productos deshidratados por pulverización
	50,0 en productos deshidratados por cilindros secadores
Aceites y grasas comestibles	5,0 virgen
	1,5 no virgen
Suero dulce en polvo y suero ácido en polvo, de calidad alimentaria	20,0 en productos deshidratados por pulverización
	50,0 en productos deshidratados por cilindros secadores
Mercurio	
Cereales, legumbres y leguminosas	0,05
Conservas de pescados y mariscos	1,0
Pescado fresco, enfriado y congelado: talla pequeña talla grande como tiburón y albacora	0,5
	1,5
Mariscos frescos	0,5
Sal comestible	0,1
Agua mineral de mesa	0,001
Plomo	
Caseína ácida comestible y caseinatos comestibles	2,0
Conservas de frutas y hortalizas, excepto concentrado de tomate	1,0
Concentrado de tomate	1,5
Aceitunas de mesa	1,0
Mantecas de cacao	0,5
Chocolate, chocolate compuesto y relleno	1,0
Chocolate no edulcorado	2,0
Aceites y grasas comestibles	0,1
Mayonesa	0,3
Azúcar blanca	1,0
Fructosa	0,5
Dulce de manteca de cacao	1,0
Caldos y sopas	1,0 en producto seco
	0,5 en producto enlatado
Caseína de cuajo comestible	2,0
Cereales, legumbres y leguminosas	0,5

Continuación.

Azúcar en polvo dextrosa (anhidra, monohidrato, deshidratada), jarabe de glucosa, lactosa	2,0
Cacao en polvo y mezclas secas de cacao y azúcar; cacao sin cáscara ni germen; cacao en pasta; torta de prensado de cacao, polvillo de cacao (finos de cacao)	2,0
Jugos de frutas y hortalizas, excepto limón	0,3
Jugo de limón	1,0
Jugos concentrados de fruta	0,3
Néctares de fruta, excepto damasco, durazno, pera y guayaba	0,2
Néctares de damasco, durazno, pera y guayaba	0,3
Emulsiones lácteas para untar, pobres en grasa	0,1
Suero dulce en polvo y suero ácido en polvo, de calidad alimentaria	2,0
Carne enlatada, jamón curado cocido, espaldilla de cerdo curada cocida, carne picada curada cocida	0,5
Conservas de pescados y mariscos, pescados y mariscos frescos, enfriados y congelados	2,0
Sal comestible	2,0
Agua mineral de mesa	0,05
Otros productos	2,0
Selenio	
En productos líquidos	0,05
En productos sólidos	0,30
Agua mineral de mesa	0,01
Zinc	
Jugos de frutas y hortalizas	5,0 (1)
Jugos concentrados de fruta	5,0 (1)
Néctares de fruta	5,0 (1)
Agua mineral de mesa	5,0
Otros productos	100

(1) Total Zn, Fe y Cu: máximo 20 mg/kg

*Arsénico inorgánico

1.8. Hipótesis

- En los distintos papeles estudiados, las concentraciones de los metales considerados nocivos cumplen con los límites establecidos en las reglamentaciones internacionales.
- El agua industrial utilizada en el proceso de reciclaje del papel no constituye una fuente directa de metales pesados en el papel producido.

1.9. Objetivo general

Determinar los contenidos de metales pesados en distintos tipos de papeles producidos por la empresa Papeles Cordillera S.A a partir de papeles reciclados considerando la validación de las metodologías analíticas y la calidad del agua del proceso.

1.10. Objetivos específicos

- ❖ Desarrollar y validar metodologías analíticas para cuantificar metales pesados en papeles.
- ❖ Evaluar los niveles de concentración de metales pesados en los distintos tipos de papel y en el agua industrial utilizada en el proceso.

- ❖ Comparar resultados con los niveles establecidos por la FDA y otras reglamentaciones internacionales que regulen la presencia de sustancias tóxicas en envases celulósicos en contacto con alimentos; Unión Europea, MERCOSUR, Colombia, entre otras.

- ❖ Identificar las fuentes de metales pesados a lo largo de la cadena productiva de la empresa.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales y Reactivos

2.1.1. Instrumental utilizado

2.1.1.1. Horno digestor de microondas

Tabla 3. Especificaciones técnicas del microondas (User manual "Ethos 1- Microwave Digestion". Rev 4/2008).

Equipo utilizado	Microondas milestone
Modelo	Ethos 1
Voltaje	230 V
Frecuencia	5 Hz
Capacitancia	2* 1,14 μ F
Tipo de rotor	MDR 1000/6

2.1.1.2. Espectrofotómetro de plasma acoplado inductivamente

Tabla 4. Especificaciones técnicas del ICP (Instructivo FL-046, "Uso Mantenición y Calibración de ICP").

Equipo utilizado	Espectrómetro de emisión óptica con plasma de Argón acoplado inductivamente
Modelo	Óptima 3300 XL- Perkin Elmer
Sistema	Plasma de Argón
Gas alimentados plasma	Argón (80 psi)
Gas de purga sistema óptico	Nitrógeno (80 psi)
Gas shear o de corte	Aire (80 psi)
Recirculador de agua (CFT-33)	Agua (10°C/46 psi)

2.1.1.3. Mercuriómetro

Tabla 5. Especificaciones técnicas del mercuriómetro (Manual del fabricante).

Equipo utilizado	Analizador automático de mercurio
Marca	Milestone
Modelo	DMA 80
Rango de trabajo del método	0,05 a 600 ng
Límite de detección del instrumento	0,005 ng de mercurio total
Reproducibilidad típica	<1,5%

2.1.2. Materiales utilizados

Para la realización de la determinación de metales pesados se utilizaron los siguientes materiales:

- ✓ Muestras de distintos tipos de papeles y agua industrial del proceso productivo.
- ✓ Bolsas plásticas de 50 cm x 30 cm para muestreo.
- ✓ Placas plásticas para almacenar muestras.
- ✓ Envases plásticos de 1L para muestreo.
- ✓ Tijeras de teflón.
- ✓ Matraces de aforo de 25 mL.
- ✓ Pipeta volumétrica de 5 mL para H₂O₂.
- ✓ Pipeta volumétrica de 10 mL para HNO₃ concentrado.
- ✓ Vasos plásticos de 75 mL aproximadamente con tapa rosca.
- ✓ Embudos plásticos.
- ✓ Papel filtro.
- ✓ Balanza analítica.

2.1.3. Reactivos utilizados

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica, a menos que se establezca lo contrario.

- ✓ HNO₃ concentrado al 65% (suprapuro), d= 1,4 Kg/L.
- ✓ HNO₃ al 1%.
- ✓ H₂O₂ al 30%.
- ✓ Agua desionizada 18,0 MΩ.

2.2. Protocolo de análisis

2.2.1. Preparación de las muestras de papel

Las distintas muestras de papeles fueron recolectadas y guardadas en bolsas plásticas para muestreo de 50 cm x 30 cm, que se encontraban previamente etiquetadas, identificándose el tipo de muestra, la fecha y hora de muestreo y la naturaleza de la matriz, quedando listas para ser ingresadas al sistema.

Posteriormente las muestras fueron preparadas para los diferentes procedimientos analíticos a efectuarse. Para ello, los pliegos de papeles fueron cuarteados, tomándose dos de las partes segmentadas. Cada uno de los segmentos se cortaron en cuadrados de 3 mm x 3 mm empleando una tijera de teflón. Las muestras (con sus respectivos duplicados) fueron almacenadas en placas plásticas previamente rotuladas y guardadas para el inicio del análisis.

2.2.2. Procedimiento de extracción por microondas

El proceso de digestión por microondas permitió preparar la muestra para el análisis multielemental por ICP siguiendo el método US EPA 3015.

- a. Antes de todo análisis las muestras fueron ingresadas al sistema, adjudicándole un número CENMA a cada muestra, y número de proyecto para el análisis.
- b. Previo a la extracción se procedió a lavar el material a utilizar en la digestión, este procedimiento se llama también pre-digestión y consiste en agregar una solución de 15 mL de HNO₃ concentrado en los vasos de teflón a utilizar (10 vasos). El programa de lavado a utilizar en el microondas, se detalla en la Tabla 6. Luego del programa de pre-digestión, estos vasos se sacan y se lavan con agua desionizada; terminado todo este proceso los vasos están listos para recibir la muestra.

Tabla 6. Programa de lavado del equipo (Instructivo CENMA "LQRMA" código ILMAA-005 V°5).

Fase	Tiempo fase 1 (min)	Potencia (watts)	Temperatura 1 (°C)	Temperatura 2 (°C)
1	7	1050	240	130
2	10	1050	240	130

A los 17 minutos se tienen que sumar 5 minutos de enfriamiento del equipo.

- c. Se masó con precisión de $\pm 0,0001$ g, aproximadamente 0,5 g de papel comercial sin lavar (como máximo de muestra).

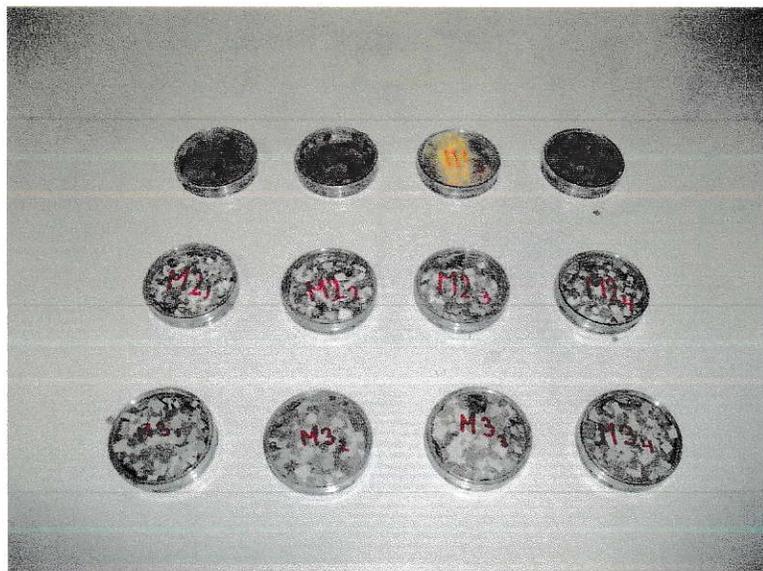


Figura 2. Muestras de tres tipos de papeles. Papel Onda (M1), Papel Liner Blanco (M2), Papel Ivory (M3).

- d. En los vasos de teflón de alta presión que se encuentran previamente identificados, se colocaron las muestras y se adicionó una mezcla de reactivos que consistía en 7 mL de HNO_3 para análisis al 65% y 1 mL de H_2O_2 al 30%. Si la reacción es fuerte se deja que repose un tiempo antes de cerrar el reactor. Tapar con las tapas correspondientes, y dejar un vaso disponible para agregar la termocupla, la cual nos indicará la temperatura al interior del vaso.
- e. Luego se deben cerrar los vasos con la llave dinamométrica, de la forma que indica la Figura 3, hasta que suene un doble clic, es importante realizar esa cantidad de torque (22,5 Nm), ya que una menor cantidad puede provocar fuga de gas, y una mayor fuerza generaría un alza de presión al interior del vaso.



Figura 3. Forma de cerrar el vaso con la llave.

- f. Una vez listos los vasos se colocaron en el rotor y se irradiaron en el microondas a presión y temperatura controlada de acuerdo al programa de la Tabla 7, lo que propicia la digestión de la muestra.



Figura 4. Horno microonda Mileston.

Tabla 7. Programa microondas para la digestión (Programa de digestión “Application notes for Digestion DG-CH-07”. Cookbook Digestion_Rev03_04).

Fase	Tiempo (min)	Potencia (Watts)	Temp 1 (°C)	Temp 2 (°C)
1	10	830	200	110
2	10	830	200	110

A los 20 minutos se tienen que sumar 10 minutos de enfriamiento del equipo.

- g. Después de finalizado el programa de digestión, se realizó la concentración de las muestras. Se sacan los vasos de teflón (bajo campana), y se llevaron a concentración de muestra en placas calefactoras a 100 °C, hasta un volumen aproximado de 2 mL.

h. El paso final de la digestión es la extracción con HNO_3 al 1%; para esto se procedió a preparar el equipo para el filtrado del concentrado (Figura 5). El equipo a utilizar es un embudo, papel filtro y un matraz plástico de 25 mL de aforo, estos materiales fueron lavados con una solución al 1% de HNO_3 . Luego se procedió a filtrar extrayendo la muestra concentrada con HNO_3 al 1%, (ya que la matriz utilizada luego en ICP es con HNO_3) lavando el filtro al menos 4 veces hasta completar los 25 mL de aforo; por último se trasladó los 25 mL de muestra aforada a un vaso limpio con tapa para su posterior lectura de metales en equipo ICP-OES.

Asimismo se hizo un blanco de reactivos y un duplicado para cada muestra.



Figura 5. Equipo para el filtrado del concentrado.

2.2.3. Determinación de metales en el agua industrial

El ensayo para la determinación de metales totales se realizó a través del método interno ILMAL-019 del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental de CENMA, basado en Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater 21^a Edición, Método 3120; aprobado por U.S. EPA 6010 A; SW-846.

2.2.3.1. Plan de muestreo

Para iniciar el plan de muestreo se diseñó un programa que facilitó las condiciones para llevarlo a cabo. Los principales elementos del plan fueron los siguientes:

- **Descripción del lugar de muestreo:** Se tomaron muestras del agua industrial empleada en el proceso productivo de la empresa, siendo ésta extraída desde el tranque de agua perteneciente a la empresa Papeles Cordillera S.A. Estas aguas son captadas del Canal Eyzaguirre (alimentado por el Río Maipo), comuna de Puente Alto.
- **Listado de las variables de calidad de agua a medir:** Determinación de metales totales presentes en el agua.
- **Frecuencia y duración del muestreo propuesto:** Se realizaron muestreos eventuales del agua industrial, el primero realizado en Octubre de 2010 y el segundo en Enero de 2011.

- **Información esperada y su empleo:** Se espera determinar el contenido de metales pesados presentes en el agua industrial, para estudiar su influencia en el aporte de metales.
- **Definición clara de los propósitos y objetivos:** Indagar si constituye una fuente directa de contaminante al producto final.

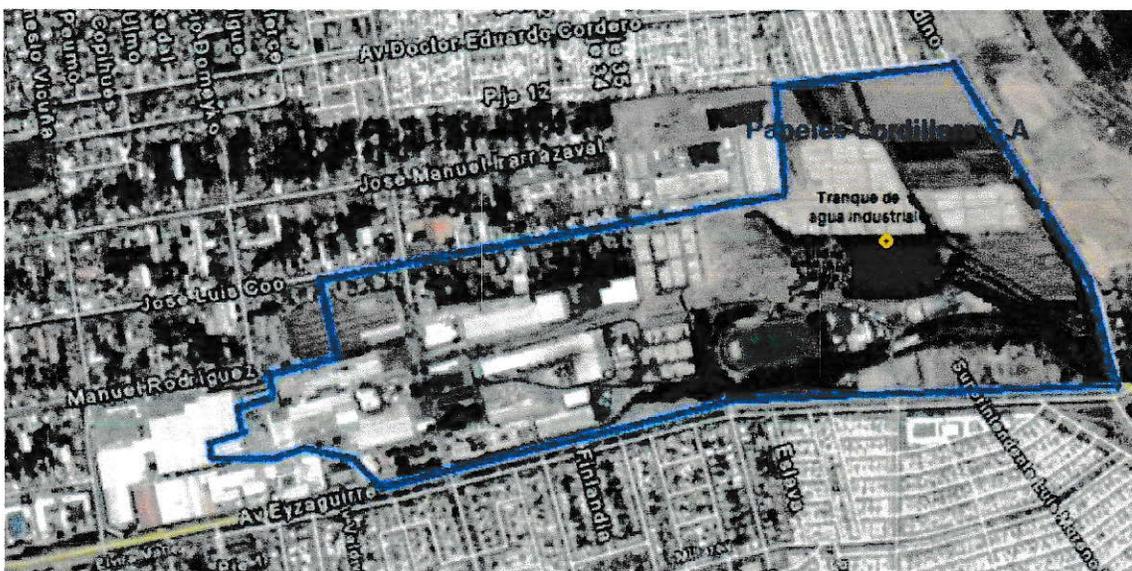


Figura 6. Detalle vista superior del Establecimiento Industrial Papeles Cordillera, Puente Alto.

2.2.3.2. Muestras, Conservación y Manejo

- Posteriormente se realizó la toma de muestra. Este procedimiento cumplió con ciertas características:
 - Recolección de muestra lo suficientemente pequeña como para ser fácilmente transportada al laboratorio de análisis.

- La muestra fue homogénea y representativa del total de la masa de agua investigada. Esto se aseguró recogiendo muestras de agua industrial en periodos de máxima producción, evitando de ésta manera el estancamiento de las aguas en el tranque en periodos de mantenimiento de las máquinas productoras, en donde la producción disminuye.
 - Se realizó un muestreo aleatorio simple consistente en la toma al azar de muestras independientes temporal y espacialmente.
- b. La muestra fue almacenada en un frasco de polietileno de 1 L de capacidad. Previo a la toma de muestra se enjuagó varias veces con el agua a muestrear antes de su llenado definitivo. Cada botella tenía una identificación que contenía la siguiente información, escrita con letra clara y legible:
- ✓ Fecha y hora del muestreo.
 - ✓ Matriz.
 - ✓ Identificación de la muestra.
 - ✓ Nombre de la persona que realizó el muestreo.
 - ✓ Uso de preservantes.
 - ✓ Breve descripción del tiempo y cualquier situación irregular que haya prevalecido en el momento de tomar la muestra.
- c. Se añadió inmediatamente llegada la muestra al laboratorio un preservante adecuado, en este caso HNO_3 pH<2 (duración de 6 meses).

- d. Por las características de la matriz muestreada; es decir agua cruda superficial, transparente y con constituyentes inorgánicos disueltos, no es necesario realizar digestión ácida. Las muestras fueron filtradas y conservadas en ácido antes del análisis en el ICP.

2.2.4. Cuantificación del contenido total de metales mediante ICP-OES

Después de tener todas las muestras en sus respectivos envases, se procedió a programar el equipo, corroborando los niveles de eluyente, además de hacer coincidir los nombres de las muestras en el software con la posición en el autosampler del equipo. Luego de esto el equipo comienza a medir, para este caso, se hace un duplicado y se calcula un promedio.

2.2.5. Determinación del contenido de mercurio en papeles mediante mercuriómetro

El siguiente procedimiento analítico permitió determinar en forma directa el contenido de mercurio en papeles siguiendo el método US EPA 7473.

Se realizó el análisis de las muestras de material celulósico en forma directa y sin requerir ningún tipo de preparación previa de la muestra como digestión ácida, con excepción de la pesada del material.

- a. Se utilizaron las mismas muestras de papeles que se prepararon para el proceso de digestión ácida asistida por microondas. Las muestras pertenecían a 16 tipos de papeles correspondientes a 2 fabricaciones independientes.
- b. Se masó con precisión de $\pm 0,001$ g, una cantidad homogénea de muestra, aproximadamente 0,5 g de papel comercial sin lavar (como máximo de muestra) en un recipiente de contención tarado. Se debe insertar la muestra en el recipiente del instrumento con adecuada prolijidad.
- c. Posteriormente se seleccionaron los parámetros analíticos dependiendo de la muestra, su tamaño y de la matriz, siendo éstos específicos para cada instrumento. Los parámetros de análisis según lo recomendado por Milestone, Inc. para el DMA 80 son:

Tabla 8. Parámetros de análisis según lo recomendado por el fabricante (Manual del fabricante).

Tipo de muestra	Sólido (seco)
Capacidad máxima	500 mg
Tiempo de secado (s)	10
Tiempo de descomposición (s)	[0,4 s * pesos (mg) + 100 s]
Tiempo de espera (s)	40
Tiempo de análisis	5 minutos

- d. De acuerdo a las normas de verificación y control de la calidad de los resultados obtenidos para cada lote de muestras procesadas, se realizaron 4 blancos de método, que arrojaron concentraciones inferiores al nivel más bajo de cuantificación; también se analizaron materiales de referencia certificados y se efectuaron análisis en duplicado para 4 muestras de papeles que presentaban mayor contacto directo con alimentos.
- e. Los resultados obtenidos se reportaron en unidades de concentración de $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de material directamente desde el instrumento.

2.3. Validación de la metodología analítica

La validación es un paso indispensable que debe realizar el laboratorio, antes de utilizar por primera vez cualquier método analítico y usarlo rutinariamente. Dicha confirmación consiste en la recolección y análisis de evidencia objetiva que permita demostrar que el método en cuestión permite obtener resultados confiables bajo las condiciones de trabajo del laboratorio.

Para el caso del método de análisis de metales se proponen las condiciones analíticas del espectrómetro de emisión óptica con plasma de Argón acoplado inductivamente y del analizador automático de mercurio.

2.3.1. Analizador automático de mercurio

2.3.1.1. Precisión

En el caso del análisis de mercurio, se analizaron una serie de 40 muestras, incluyendo 4 duplicados cada 8 muestras, con el fin de verificar la precisión de las lecturas.

El porcentaje de desviación promedio relativa de los replicados de las distintas muestras estuvo alrededor del 10%.

$$DPR = \frac{[Cm - Cmd]}{\frac{(Cm + Cmd)}{2}} * 100 \quad \text{expresión (1)}$$

Donde;
DPR : desviación promedio relativa.
Cm : concentración de la muestra.
Cmd : concentración de la muestra duplicada.

2.3.1.2. Exactitud del método

La exactitud del método se asegura por medio de materiales de referencia certificados. La concentración de la muestra se compara con su valor de referencia. Los resultados obtenidos deben estar dentro de los límites de control establecidos (20%). El porcentaje de recuperación debe encontrarse dentro de 90-110%.

La muestra de control se analizó al comienzo y al final del lote de muestras estudiadas. Los porcentajes de recuperación de las distintas muestras fluctúan entre 91% y 107%.

$$\%R = [(Cr-e) / (Co-e)] \times 100 \quad \text{expresión (2)}$$

Donde;

%R : %Recuperación en matriz.

Cr-e : Concentración real del estándar.

Co-e : Concentración obtenida para el estándar.

2.3.1.3. Estudio de la repetibilidad

Para el análisis en serie de las muestras, se analizó un duplicado cada 8 muestras. Se calculó la repetibilidad de las mismas; Ésta debe encontrarse dentro de los límites de aceptación y rechazo establecidos. Los controles de repetibilidad fueron menores a 10%.

$$R = \frac{[(Cm - Cmd) \times 100]}{\text{promedio de las concentraciones duplicadas}} \quad \text{expresión (3)}$$

Donde;

R : Repetibilidad.

Cm : concentración muestra.

Cmd : concentración muestra duplicada.

2.3.1.4. Límite de detección del instrumento

El límite de detección del instrumento fue de 0,005 ng de mercurio total. En cada lote de muestras se analizó un blanco de trabajo; los blancos analíticos deben ser preparados con agua ultrapura en cada lote de muestra y tratados de la misma forma que las muestras, para identificar posibles fuentes de contaminación (blanco de reactivos del método). El resultado obtenido debe ser menor que el límite de detección.

2.3.2. ICP

2.3.2.1. Precisión

En el caso de los análisis de metales totales en el equipo ICP-OES, se analizaron una serie de 16 papeles correspondientes a 2 lotes de fabricaciones distintas. Cada muestra de papel se analizó por duplicado, con el fin de verificar la precisión de las lecturas.

De acuerdo a la expresión (1), el porcentaje de desviación promedio relativa de los replicados de las distintas muestras estuvo alrededor del 10%.

2.3.2.2. Exactitud del método

La exactitud del método se asegura por medio de materiales de referencia certificados. En esta ocasión se utilizaron unos MRC multiestandar del tipo H.P. ICP-200-7,5. La concentración de la muestra se comparó con su valor de referencia. Los resultados obtenidos se encontraron dentro de los límites de control establecidos (20%). Además los porcentajes de recuperación se encontraron en el rango de 91-110% de acuerdo a la expresión (2).

2.3.2.3. Estudio de la repetibilidad

Para el análisis en serie de las muestras, cada una de éstas se analizaron por duplicado. La repetibilidad de las muestras se encontró dentro de los límites de aceptación y rechazo establecidos, obteniéndose (en base a la expresión (3)) controles de repetibilidad menores a 10%.

2.3.2.4. Límite de detección del instrumento

El límite de detección del instrumento fue del orden de los ppm ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de acuerdo al elemento a determinar. Para cada tipo de metal se encuentra determinado un valor de límite de detección específico que varía entre los $0,0001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el bario y $0,0279 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el arsénico. Para el caso del límite de cuantificación, éste también varía de acuerdo a cada tipo de metal.

III. RESULTADOS

3.1. Antecedentes previos

En este seminario de título, se estudiaron 2 lotes de fabricaciones de papeles producidos por la Empresa Papeles Cordillera S.A; el primero correspondiente a Octubre de 2010 y el segundo a Enero de 2011. En ambos lotes se lograron analizar 18 especies de metales pesados y metaloides en 16 tipos de papeles producidos, los cuales se clasificaron según su uso o destino en:

- Papeles para corrugar; destinados a la fabricación de cajas de cartón.
- Papeles para uso industrial y de construcción; esquineros, planchas de yeso, etc.
- Papeles para envolver y embalar productos masivos y esencialmente destinados a envolturas de frutas de exportación y otros alimentos.

Las dos primeras clases de papeles son fabricadas por la máquina productora 20 y la tercera clase es fabricada por la máquina productora 10 y 8.

3.2. Concentraciones de metales pesados en papeles de la primera fabricación

Tabla 9. Concentraciones de metales pesados obtenidas en 16 tipos de papeles fabricados por Papeles Cordillera S.A correspondientes a la primera fabricación.

Muestras	Concentración (mg·kg ⁻¹)																		
	Cd	Zn	Cr	As	Cu	Ni	Pb	Al	Se	Mn	Ag	V	Ba	Co	Mo	Be	B	Fe	Hg
Papel para corrugar (cajas)																			
Test Liner 402-T	4,63	34,46	4,82	8,39	20,83	3,41	5,05	3613,33	15,44	29,00	1,07	2,16	60,74	0,40	1,23	0,05	12,26	498,40	0,055
Liner Blanco Industrial	5,07	19,85	2,92	5,35	10,46	2,42	0,85	1979,89	21,25	16,72	1,75	1,19	17,76	0,25	1,07	0,01	5,32	291,91	0,026
843-T Liner blanco	0,12	19,86	3,22	< LD	11,51	2,14	4,17	2037,63	< LD	16,65	1,88	1,22	19,04	0,35	1,25	< LD	5,33	302,00	0,072
Liner Blanco	4,99	19,32	2,81	6,11	13,27	2,40	0,43	2246,41	19,28	15,23	1,86	1,24	17,59	0,24	1,12	0,02	5,97	278,29	0,027
Liner Cordillera 418-T	4,30	25,61	4,69	7,67	11,99	2,84	3,24	3190,73	14,66	26,42	0,90	1,97	51,07	0,35	1,06	0,04	11,75	467,29	0,108
Onda extra 609T	0,17	32,61	5,23	< LD	18,80	3,57	7,12	3540,87	< LD	30,68	0,88	2,06	36,55	0,53	1,27	< LD	10,34	475,68	0,094
Onda 627-T	4,64	31,60	5,29	6,91	16,09	3,14	6,08	3072,51	15,46	28,93	1,28	1,98	28,83	0,44	1,03	0,04	12,59	519,98	0,058
411-T	3,49	16,86	2,01	4,03	8,12	1,93	0,76	1754,83	13,19	26,96	0,49	1,74	17,94	0,16	0,83	0,02	6,58	228,38	0,051
Papeles para uso Industrial y de construcción																			
Ivory	5,31	30,16	2,76	5,69	15,75	2,38	0,26	1975,35	22,76	18,56	1,97	1,14	16,40	0,32	1,10	< LD	6,28	320,13	0,029
489-T Ivory	0,11	26,93	2,75	< LD	14,58	2,18	3,88	2028,14	< LD	15,99	1,50	1,21	18,34	0,35	1,33	< LD	3,84	281,67	0,065
Papeles para Envolver, Embalaje y Laminado																			
Fruta	0,71	21,34	2,19	9,68	19,28	1,66	1,45	3745,45	< LD	0,49	0,05	0,37	5,38	< LD	0,35	< LD	0,66	96,45	0,074
Seda 300-j	0,42	14,01	0,70	1,78	12,27	0,77	< LD	652,89	< LD	0,43	< LD	0,13	0,32	< LD	< LD	< LD	0,54	65,05	0,019
Mantequilla 314-j	0,36	< LD	0,39	1,05	6,81	0,49	< LD	572,30	< LD	< LD	< LD	0,08	0,20	< LD	0,22	< LD	0,93	22,35	0,009
Generadores 394-j	2,62	18,15	6,01	24,18	16,61	3,45	3,65	9080,47	6,73	11,59	0,27	1,74	20,11	0,16	0,69	0,09	5,96	373,95	0,058
Eco Kraft 337-j	1,95	11,67	5,16	19,26	16,56	2,95	2,75	7477,61	2,83	13,71	0,13	1,45	14,98	0,15	0,71	0,06	4,51	293,88	0,039
361-H Kraft Envolver	0,95	3,84	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	89,66	4,27	6,26	0,10	0,54	0,73	< LD	< LD	< LD	0,88	22,68	0,008
Onda 601-H	5,18	29,56	6,54	8,85	17,63	4,05	2,67	3679,37	18,9	27,99	1,48	1,93	27,75	0,55	1,02	0,04	12,19	542,97	0,054

• Todas las muestras fueron analizadas por duplicado.

Fuente. Elaboración propia.

3.3. Concentraciones de metales pesados en papeles de la segunda fabricación

Tabla 10. Concentraciones de metales pesados obtenidas en 16 tipos de papeles fabricados por Papeles Cordillera S.A correspondientes a la segunda fabricación.

Muestras	Concentración (mg·kg ⁻¹)																		
	Cd	Zn	Cr	As	Cu	Ni	Pb	Al	Se	Mn	Ag	V	Ba	Co	Mo	Be	B	Fe	Hg
Papel para corrugar (cajas)																			
Test Liner 402-T	<LD	40,21	6,95	13,09	23,14	6,35	5,99	4885,94	<LD	36,15	<LD	2,73	66,38	0,50	0,56	0,11	<LD	652,52	0,1154
Liner Blanco Industrial	<LD	13,65	1,45	4,36	11,86	1,59	1,00	1500,11	<LD	15,05	<LD	0,91	10,97	0,13	0,20	0,01	<LD	179,65	0,035
843-T Liner blanco	<LD	19,48	3,08	4,41	10,58	2,08	4,67	1682,76	<LD	15,14	<LD	1,13	17,59	0,25	0,35	<LD	<LD	271,30	0,072
Liner Blanco	<LD	18,40	3,02	4,75	8,76	2,14	3,42	2223,42	<LD	20,34	<LD	1,32	17,34	0,24	0,24	0,03	<LD	263,46	0,347
Liner Cordillera 418-T	<LD	22,86	3,86	6,86	10,47	2,75	2,85	2573,08	<LD	23,13	<LD	1,80	21,74	0,27	0,38	0,04	<LD	303,15	0,065
Onda extra 609T	<LD	36,23	7,11	9,66	17,86	4,25	6,36	4039,11	<LD	34,54	<LD	2,67	39,16	0,46	0,43	0,06	<LD	529,84	0,094
Onda 627-T	<LD	22,32	3,68	5,59	10,50	3,19	2,48	2175,30	<LD	31,26	<LD	1,61	19,12	0,21	0,24	0,02	<LD	260,73	0,066
411-T	<LD	17,56	2,29	4,12	7,19	2,39	1,72	1553,13	<LD	30,39	<LD	1,84	13,51	0,18	0,37	0,02	<LD	211,09	0,042
Papeles para uso Industrial y de construcción																			
489-T Ivory	<LD	36,76	3,34	8,53	11,51	2,56	2,49	3462,22	<LD	15,83	<LD	1,60	28,52	0,35	0,31	0,04	<LD	296,80	0,06
Papeles para Envolver, Embalaje y Laminado																			
Fruta	<LD	20,05	1,79	8,46	17,15	1,47	<LD	3503,56	<LD	6,65	0,05	4,84	0,63	<LD	2,38	0,02	<LD	60,88	0,03
Seda 300-j	<LD	23,81	1,28	2,89	15,32	3,82	1,34	762,06	<LD	0,67	<LD	0,09	0,29	<LD	0,24	<LD	<LD	40,94	0,01
Mantequilla 314-j	<LD	7,75	0,47	3,90	7,30	0,38	<LD	1181,85	<LD	0,27	0,04	0,07	0,13	<LD	0,33	<LD	<LD	16,15	0,01
Generadores 394-j	0,11	20,19	5,87	15,21	19,47	4,82	3,75	6887,8	<LD	13,86	0,07	2,19	17,86	0,20	0,60	0,08	<LD	416,73	0,05
Eco Kraft 337-j	0,09	24,80	5,88	15,61	20,16	5,61	4,15	6693,05	<LD	14,94	0,11	2,25	20,79	0,21	0,41	0,07	<LD	419,96	0,05
361-H Kraft Envolver	<LD	6,08	0,82	1,82	1,77	0,92	0,45	492,94	<LD	12,34	<LD	0,30	1,42	<LD	<LD	<LD	<LD	47,65	0,02
Onda 601-H	<LD	31,66	7,09	12,14	18,46	3,40	5,88	4236,76	<LD	28,62	<LD	2,28	29,27	0,44	0,35	0,07	<LD	459,13	0,05

• Todas las muestras fueron analizadas por duplicado.

Fuente. Elaboración propia.

3.4. Concentraciones de metales pesados obtenidas en el agua industrial

Tabla 11. Concentraciones de metales pesados obtenidas en el agua industrial.

Muestras	Concentración (mg·L ⁻¹)																	
	Cd	Zn	Cr	As	Cu	Ni	Pb	Al	Se	Mn	Ag	V	Ba	Co	Mo	Be	B	Fe
Agua Industrial	< LD	0,0584	< LD	< LD	< LD	< LD	0,0148	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,0134	< LD	< LD	< LD	0,127	< LD
Agua Industrial	< LD	0,0479	< LD	< LD	< LD	< LD	0,0066	0,2	0,267	0,0259	0,0087	< LD	0,0224	< LD	0,018	< LD	0,214	0,185

- **Todas las muestras fueron analizadas por duplicado.**

Fuente. Elaboración propia.

IV. DISCUSIÓN

4.1. Composición química de la madera

La principal fuente de fibra para la fabricación de pasta y de papel es la madera de coníferas y de especies arbóreas de hoja caduca. La producción a partir de la madera supone un 88 % de la producción mundial de pasta.

La estructura básica de la pasta y el papel es la celulosa, un polisacárido que contiene desde varios cientos hasta varios miles de unidades de β -glucosa. La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -glucopiranososa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico, por hidrólisis de glucosa. Este polisacárido tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en ésta, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales. Una vez separadas del resto de componentes no celulósicos, mediante el proceso de elaboración de la pasta de papel, estas fibras tienen alta resistencia a la tracción, absorben los aditivos empleados para transformar la pasta en papel y cartón, son flexibles, químicamente estables y blancas. Esos componentes no celulósicos son, en el caso de la madera, principalmente hemicelulosas (con 15 a 90 unidades iguales de glucosa), ligninas (altamente polimerizadas y complejas, fundamentalmente monómeros de fenil-propano; actúan como aglutinante de las fibras), sustancias extraíbles (grasas, ceras, alcoholes,

fenoles, ácidos aromáticos, aceites esenciales, oleorresinas, esteroides, alcaloides y pigmentos colorantes), y minerales y otros compuestos inorgánicos. En la Tabla 12 se muestra cómo varía la proporción relativa de estos componentes en la madera.

Tabla 12. Componentes químicos de la madera (%) (Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Capítulo 72 Industria del papel y de la pasta de papel).

	Maderas blandas	Maderas duras
Carbohidratos		
α-celulosa	38–46	38–49
Hemicelulosa	23–31	20–40
Lignina	22–34	16–30
Extraíbles	1–5	2–8
Minerales y otros Compuestos inorgánicos	0,1–7	0,1–11

4.1.1. La celulosa

La celulosa es el homopolisacárido que se encuentra en mayor proporción en la madera, es una estructura básica de las células de las plantas y la sustancia más importante producida por este organismo vivo, siendo el principal componente de la pared celular.

La celulosa consiste en unidades de anhidro- β - D(+) glucopiranososa en conformación C1, unidos por enlaces glicosídicos β -1-4, por lo que se puede describir como un polímero lineal de glucanos. La unidad estructural de la celulosa es la celobiosa (disacárido) con una longitud de 1,03nm. (Fengel, D., 1984).

El grado de polimerización es del orden de los 15.000, lo que equivale a una masa molar en el orden de los 2,3 millones. Debido al tipo de enlace (β -1-4) la molécula de celulosa tiene una forma lineal, estabilizada por la formación de numerosos puentes de hidrógeno intra e intercadena. Entre 40 y 70 moléculas se encuentran agrupadas en fibrillas elementales de un espesor de 3,5 y 7,5 nm y una longitud de varios μ m. En ellas las moléculas de celulosa están orientadas longitudinalmente formando un agregado cristalino fuertemente ordenado, en el que todas las moléculas presentan la misma polaridad, lo que indica que tienen su extremo reductor orientado hacia el mismo extremo de la microfibrilla. En estos agregados las moléculas de celulosa no están unidas covalentemente, estabilizándose su estructura solamente por puentes de hidrógeno (C3-C6) y (C2-C5), que aunque muy débiles individualmente, su elevado número hace de la fibra de celulosa una estructura muy firme y poco sensible a la degradación. (Guardiola, J.L.; Amparo, G.L., 1995).

4.1.2. Las hemicelulosas

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos de alta masa molar, que se encuentran constituidos por diferentes unidades de monosacáridos: pentosas, hexosas y ácidos urónicos, enlazados entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas.

Pueden ser clasificadas como pentosanos y hexosanos, aunque también se clasifican en dependencia de su origen, su composición estructural y solubilidad en álcalis. (Tanner, W. y Loewus, F.A., 1981).

Las hemicelulosas son importantes en la madera y su localización cobra singular significación, pues todas las células contienen de 50-60% de carbohidratos a excepción de las células del parénquima de las latifolias que pueden llegar a poseer hasta 80% de O-acetil-4-O-metilglucuronoxilano.

Se conoce que las hemicelulosas se encuentran a lo largo de toda la pared celular, desde la lámina media, hasta la capa S3 de la pared secundaria. Las hemicelulosas presentes en estas paredes son: β (1-3), β (1-4) glucanos, calosa β (1-3), que normalmente se encuentran en pequeñas cantidades y se acumulan como respuesta a una lesión o durante la deformación de las placas cribosas en el floema. (Guardiola, J. L.; Amparo, G. L., 1995); (Fuller, G., 1996).

La función de las hemicelulosas en la madera parece ser de intermediario entre la celulosa y la lignina, tal vez facilitando la incrustación de las microfibrillas. Probablemente no exista enlace químico alguno entre las hemicelulosas y la celulosa, mas suficiente adhesión mutua que es fortalecida por los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals. (Fuller, G., 1996).

Las hemicelulosas son importantes en la fabricación de pulpa ya que aumenta su rendimiento y aumentan la resistencia del papel. Algunas, como los arabinogalactanos después de separados pueden constituir un subproducto de la fabricación de celulosa, y ser utilizadas como tensoactivo en la industria de tintas. (Guardiola, J. L.; Amparo, G. L., 1995), (Kottes Andrews, B. A. y Reinhardt, R. M., 1996).

4.1.3. La lignina

La lignina es una macromolécula componente de la madera, de naturaleza polimérica especial, formada por la polimerización deshidrogenativa al azar de alcoholes parahidroxicinámicos (alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico), en reacción catalizada por enzimas vía radicales libres. Las unidades de fenil propano (C9) se unen por enlaces C-O-C y C-C, presentando en su estructura grupos hidroxilos, carbonilos, metoxilos y carboxilos.

Las ligninas son fracciones no carbohidratadas de la madera libre de extraíbles, extremadamente complejas y difíciles de caracterizar. Constituyen un polímero aromático, heterogéneo, ramificado, donde no existe ninguna unidad repetida definidamente.

Poseen propiedades aglutinantes que conforman la consistencia fibrosa de las maderas (revistiendo las células del xilema), donde realizan la función mecánica de sostén. Su composición depende de muchos factores, entre ellos, el método utilizado para aislarlas, la especie que se estudie, la edad, parte del árbol, condiciones ambientales en que se ha desarrollado el árbol, etc.(Browning, B.L., 1967; Carballo, L.R., 1989).

Esta sustancia amorfa es localizada como componente de la lámina media y también en la pared secundaria. Durante el desarrollo de la célula, la lignina es incorporada como último componente de la pared celular interpenetrando las fibrillas y fortaleciendo la pared celular. (Fengel, D., 1984).

Parte del proceso básico para hacer celulosa y papel consiste en la eliminación de la lignina. Este compuesto, constituyente de la madera y que actúa como cemento en su estructura, es el principal obstáculo para poder obtener celulosa y papel de buena calidad.

4.1.4. Componentes extraíbles de la madera

Existen numerosos compuestos que pueden tener gran influencia en las propiedades y calidad de la madera, aunque ellos contribuyan sólo en algún porcentaje en la masa total de la madera. A este grupo de compuestos se les denomina comúnmente sustancias extraíbles de la madera. Los componentes químicos aquí presentes son de diferentes clases y pueden ser divididos a su vez, y de forma más simple en componentes orgánicos y componentes inorgánicos, siendo estos últimos en los que se puede encontrar ciertos iones metálicos que son esenciales para el normal desarrollo del árbol. Entre los compuestos orgánicos se pueden encontrar hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, glicéridos, y compuestos nitrogenados.

4.1.5. Componentes inorgánicos de la madera

Los componentes inorgánicos o sustancias minerales, varían en el árbol en dependencia de la parte que se estudie; altos contenidos pueden encontrarse en las hojas, ramas, corteza y raíces. Es común encontrar diferencias entre las maderas de

latifolias y las de coníferas; diferencias existen entre la madera temprana y la tardía. Las condiciones del suelo y la edad influyen en los contenidos de sustancias minerales.

4.2. Factores del suelo relacionados con la biodisponibilidad de componentes inorgánicos

Los factores que afectan la concentración de los metales en la solución suelo, afectan la biodisponibilidad, por lo tanto, ésta depende de la naturaleza del metal, su interacción con los coloides del suelo, las propiedades del suelo y el tiempo de contacto del suelo con el metal (Naidu *et al.*, 2003). Los factores del suelo que afectan la biodisponibilidad del metal son pH, potencial redox, textura, contenido y tipo de arcilla, materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al, y la presencia de cationes y aniones en solución (Rieuwerts *et al.*, 1998; Reichman, 2002; Silveira *et al.*, 2003; Basta 2004).

4.2.1. Efecto del pH

El pH del suelo tiene un efecto sobre la biodisponibilidad de la mayoría de los metales pesados al afectar el equilibrio entre la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo (McBride *et al.*, 1997; Kabata-Pendias, 2000; Reichman, 2002). Además, afecta a los procesos de ingreso del metal a las raíces de las plantas (Rieuwerts *et al.*, 1998; Lassat, 2001; E.C. 2003). Según McBride *et al* (1997) el pH del suelo sería el actor más importante que afecta la biodisponibilidad de los metales. En suelos ácidos, se produce una competencia de los iones H^+ con los cationes metálicos por los sitios de intercambio. A pH bajo se produce desorción de los

metales pesados, aumentando su concentración en la solución suelo y su biodisponibilidad (Alloway, 1995b; Lassat, 2001). Al aumentar el pH los metales pesados son removidos de la solución suelo y adsorbidos por los coloides del suelo, disminuyendo su biodisponibilidad (Basta y Tabatabai, 1992; Alloway, 1995b, Lassatt, 2001). El pH del suelo también afecta la carga eléctrica de los componentes de la fracción coloidal del suelo; fracción menor de 2μ constituida por las arcillas, óxidos y materia orgánica humificada que poseen cargas dependientes del pH, la cual se hace más negativa a pH alcalino y más positiva a pH ácido. Por lo tanto, en suelo con carga variable, la retención de cationes metálicos aumenta en la medida que el pH del suelo sea más alto y se reduce al acidificarse el suelo.

Con excepción del Mo, Se, y As, la biodisponibilidad de los metales pesados disminuye con el aumento del pH del suelo debido a su precipitación como hidróxidos insolubles, carbonatos y complejos orgánicos (Silveira *et al.*, 2003). La formación de complejos metálicos también se ve afectada por el pH. Elliot *et al.* (1986) encontraron que en condiciones de acidez algunos ligandos orgánicos se complejan con H^+ y no con el Fe^{3+} , quedando más disponibles.

4.2.2. Contenido de materia orgánica

La materia orgánica del suelo se compone de sustancias húmicas y no húmicas, siendo las sustancias húmicas los compuestos más estables del suelo (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas), además, tienen un número relativamente grande de grupos funcionales (CO_2 , OH, C=C, COOH, SH, CO_2H) que tienen una alta

afinidad por los iones metálicos, pudiendo formar complejos órgano-metálicos (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).

La relación entre la materia orgánica y los metales es importante en la biodisponibilidad de éstos debido a su alta capacidad de formar complejos (Reichman, 2002). Los grupos carboxilatos (COO-) de la materia orgánica forman complejos estables con los metales, especialmente en ambientes alcalinos, donde la afinidad es mayor (González, 1993, 1995; Baker y Senft, 1995; Yin *et al.*, 1996). De esta forma los metales pesados quedan adsorbidos en la materia orgánica del suelo y en otras formas de materia orgánica humificada (Rieuwets *et al.*, 1998; Silveira *et al.*, 2003 Bas, 2004). Por lo tanto, al aumentar la cantidad de materia orgánica en el suelo también aumenta la formación de complejos órgano-metálicos. En general, las plantas no absorben complejos metálicos grandes por lo que su biodisponibilidad disminuye, sin embargo, también existen compuestos orgánicos solubles asociados a los metales pesados (Alloway, 1995b).

4.2.3. Contenido y tipo de arcilla

La mayor parte de las arcillas se caracterizan por tener carga eléctrica principalmente negativa en su superficie. Estas cargas son responsables de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) del suelo, constituyen un freno al movimiento de los cationes metálicos en la solución del suelo, hacen que los metales permanezcan por más tiempo en el suelo y disminuyen su solubilidad (Kabata-Pendias, 2000).

Tanto el contenido como el tipo de arcilla son importantes en la capacidad de retención de los iones. El tipo de arcilla tiene que ver con su estructura y se tienen arcillas con carga permanente, es decir, carga generada por sustitución isomórfica, y arcillas con carga variable o dependiente del pH, la cual es generada por la adsorción o remoción de iones hidrógeno en la superficie de los coloides (Rieuwerts *et al.*, 1998). Por lo tanto, el tipo de arcilla afecta la CIC y el grado de retención de los cationes metálicos en el suelo. Como ejemplo, las arcillas montmorrilloníticas tienen la mayor capacidad de retención para Cu y Cd y las kandíticas presentan la menor capacidad de retención González (1995).

4.2.4. Potencial redox

Las condiciones de óxido/reducción (redox) de un suelo pueden influenciar la biodisponibilidad de los metales. La condición redox afecta el tipo de especies de metales en la solución suelo alterando su solubilidad (Patrick y Jugsujinda, 1992; Kabata-Pendias, 2000). El potencial redox tiene un gran efecto sobre la especiación y solubilidad del Mn en la solución suelo, el cual puede existir como Mn(II), Mn(III) y Mn(IV). Sólo la forma reducida Mn(II) es más estable y soluble en la solución suelo (Sajwan y Lindsay, 1986). En los suelos compactos e inundados, que tienen poca aireación, se ven favorecidas las condiciones de reducción, incrementado la biodisponibilidad de algunos metales como el Mn, Cd, Cu, Cr y Zn aumentando su toxicidad (Kabata-Pendias, 2000; Reichman, 2002).

4.2.5. Óxidos de hierro, manganeso y aluminio

Los óxidos hidratados de Fe, Mn y Al adsorben metales pesados en forma específica y determinan su biodisponibilidad (Miller *et al.*, 1987). También actúan en el intercambio catiónico (Basta y Tabatabai, 1992) ya que, dependiendo del pH pueden tener carga negativa en su superficie. Los óxidos también pueden co-precipitar a los iones metálicos (Martínez y McBride, 1998). Al aumentar el contenido de óxidos hidratados en el suelo aumentan los sitios de adsorción para los metales y se reduce directamente su biodisponibilidad (Ghanem y Mikkelsen, 1988). La importancia de los óxidos hidratados en la retención de los metales depende aparentemente de las condiciones de óxido-reducción del suelo, ya que en condiciones reductoras hay mayor disolución de los óxidos (Rieuwerts *et al.*, 1998). Recientemente se ha demostrado que los óxidos de Fe y Mn tienen mayor capacidad de adsorción de metales pesados que los óxidos de Al y otros minerales de arcilla (Brown y Parks, 2001, citado por Basta, 2004).

Los óxidos hidratados de Fe y Mn influyen la solubilidad de Pb, Zn, Cd y Cu; los óxidos de Mn en particular presentan una fuerte afinidad por la adsorción de Pb y probablemente en menor grado por la adsorción de Cd (Rieuwerts *et al.*, 1998). A menor grado de cristalinidad, los óxidos de Fe, Mn y Al tienen mayor adsorción de metales pesados en el suelo (Basta, 2004). La superficie de los óxidos es más reactiva desde el punto de vista químico en la medida que sea menos cristalina, situación que se ve favorecida en suelos de zonas con clima húmedo, como ocurre con los suelos de la zona centro sur del país.

4.2.6. Presencia de cationes y aniones en la solución suelo

La adsorción de los cationes metálicos es un proceso selectivo que depende principalmente de la carga y radio iónico de los cationes, existiendo una competencia por los sitios de adsorción (Rieuwerts *et al.*, 1998). Por ejemplo el Ca^{2+} compite efectivamente con los cationes de metales pesados por sitios de adsorción, y esta competencia puede ser mayor para Zn y Cd que para Cu y Pb (Pierangeli *et al.* 2001, 2003). Esto ocurre porque el Zn y el Cd están retenidos en el suelo básicamente por reacciones de intercambio, mientras que el Cu y el Pb forman complejos con la materia orgánica y con los óxidos de Fe, Mn y Al (Silveira *et al.*, 2003). La concentración de aniones también puede tener efecto sobre la solubilidad de los metales; los aniones tanto inorgánicos como orgánicos pueden formar complejos con los cationes metálicos y tal reacción puede afectar la biodisponibilidad de los metales (Rieuwerts *et al.*, 1998).

4.2.7. Otros factores

Hay otros factores que afectan la solubilidad de los metales en el suelo y su biodisponibilidad para las plantas. Entre ellos la actividad microbiana del suelo, por ejemplo, puede inmovilizar metales favoreciendo la precipitación de sulfatos y óxidos de Fe hidratados (Ernest, 1996). Las bacterias del suelo afectan la biodisponibilidad al adsorber metales a través de grupos orgánicos funcionales de su pared celular (Fein *et al.* 1997) o al acidificar el suelo (Ernest, 1996).

Las propiedades físicas del suelo también pueden afectar la biodisponibilidad, por ejemplo, el anegamiento y la compactación bajan el potencial redox del suelo (Reichman, 1994). Además, a bajas temperaturas, la tasa de descomposición de la materia orgánica es menor.

La actividad de las raíces afecta la biodisponibilidad al bajar el pH de la rizósfera. Al exudar ácidos orgánicos se solubilizan los metales y su absorción por las plantas aumenta (Krishnamurti *et al.*, 1997, Esteban, *et al.*, 2003). Los exudados orgánicos de las raíces también pueden actuar como agentes formadores de complejos de los metales y pueden movilizar los metales absorbidos a la solución suelo (Krishnamurti *et al.*, 1997).

4.3. Principales componentes del papel

El papel desde su origen está conformado por fibras celulósicas naturales, compuestas esencialmente por O (49,4%), C (44%), H (6,2%) y que se caracterizan por ser fibras macizas, flexibles, blancas, insolubles en agua y resistentes a la tracción. Además de la celulosa, el papel está formado por materias primas no fibrosas, los denominados aditivos, los cuales mejoran las propiedades del papel producido. Dentro de los aditivos encontramos productos químicos y cargas minerales.

La elevada concentración de algunos metales como el Aluminio y Hierro que se encontraron en los papeles fabricados, se asocian a ciertos productos químicos que se emplean en gran cantidad para la elaboración del papel; como por ejemplo el $Al_2(SO_4)_3$.

Este compuesto es una sal inorgánica empleada en forma de solución líquida que generalmente se utiliza en conjunto con unas resinas llamadas encolantes, proporcionándole al papel resistencia a la penetración por el agua y unas buenas condiciones para fijar los colores especialmente para empaque de frutas de exportación que requieren una mayor resistencia a la absorción de agua y humedad.

El proceso de encolado consiste en la adición de productos hidrófobos (como Anhídrido Alquenil Succínico; ASA) y productos protectores de la emulsión como sulfato de aluminio. La finalidad es evitar la penetración de líquidos en el papel que originan problemas de resistencia y de impresión (por ejemplo los caracteres pueden perder nitidez); sirve también para favorecer la incorporación de cargas minerales y la mejora de la uniformidad del color.

El $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ también posee trazas de Hierro como impurezas (Fe_2O_3 , FeO) tolerándose menos del 5% de la concentración total de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, lo que explica en cierta forma la presencia de Hierro en los papeles producidos.

Las cargas minerales son otra clase de aditivo empleado para la fabricación del papel. Son materiales inertes que se añaden en los procesos de fabricación para mejorar propiedades como dureza, resistencia a los impactos, al fuego, textura superficial, blancura, etc. Éstas sustancias contribuyen con compuestos a base de metales pesados como los silicatos de aluminio y hierro, BaSO_4 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , entre otros.

Cabe mencionar que se emplean otras clases de materias primas no fibrosas como las llamadas sustancias auxiliares que son principalmente aditivos orgánicos utilizados para conferirle distintas propiedades al papel que se fabrica; entre ellos encontramos agentes de encolado, agentes de retención (polímeros orgánicos catiónicos y almidones), dispersantes, antiespumantes, antimicrobianos, conservadores, mejoradores del papel, etc.

Los componentes inorgánicos o sustancias minerales, varían en el árbol en dependencia de la parte que se estudie; altos contenidos pueden encontrarse en las hojas, ramas, corteza y raíces; éstas últimas poseen una función fundamental en la alimentación del árbol, ya que penetran el suelo, absorbiendo el agua y los nutrientes minerales necesarios desde la solución suelo, a la vez que anclan al árbol en su lugar. Si se dan unas condiciones de suelo específicas, en cuanto a pH o un potencial redox determinado, podría influir en la biodisponibilidad de iones metálicos en la solución suelo.

En las superficies de las raíces existen pelos que se extienden por el suelo, que absorben el agua y minerales mediante un proceso de osmosis. El agua y los minerales en forma de savia fluyen a través del xilema o vasos leñosos del tronco, hasta alcanzar las hojas en la cima del árbol.

4.4. Influencia del papel recuperado y el agua industrial en el aporte de metales pesados.

En cuanto a la fibra recuperada, se ha demostrado que ciertos tipos de papeles, como por ejemplo las cajas de corrugado, contienen restos de boro a causa del adhesivo a base de bórax que contienen las cintas de embalaje que se les aplica. Asimismo, ciertos desechos de hogares como residuos de pinturas, pilas y baterías en desuso, fármacos mezclados y lubricantes, se vierten en la basura, llegando a contaminar el papel recuperado.

Se realizaron muestreos eventuales en el agua industrial extraída del tranque de agua perteneciente a la empresa Papeles Cordillera S.A proveniente del Canal Eyzaguirre (alimentado por el Río Maipo), comuna de Puente Alto. Si bien las muestras analizadas contienen ciertos metales pesados, el agua industrial no constituye una fuente directa de estos contaminantes en el papel producido. Los niveles de concentración hallados, están muy por debajo de los niveles encontrados en el producto final. Es importante mencionar que gran parte de los metales (incluidos los más nocivos para la salud humana) se encuentran bajo el límite de detección del equipo ICP (10^{-6}), no representando peligro alguno dentro del proceso productivo.

Paralelamente se estudiaron programas históricos de monitoreo desarrollados por la Dirección General de Aguas del Ministerio de Obras Públicas, sobre la calidad natural de las aguas del Río Maipo. Los metales determinados fueron Arsénico, Boro, Cobre, Hierro, Manganeso y Aluminio llevados a cabo en 10 estaciones de monitoreo de la DGA entre los años 1958 y 1973 (Figura 7). Comparando los datos históricos

recopilados desde las distintas estaciones de monitoreo, con los valores obtenidos del agua proveniente del tranque de la empresa, podemos indicar que para As, B y Cu, el agua industrial presentó valores inferiores a los encontrados en las distintas estaciones estudiadas. Para los demás metales existieron escasos puntos de monitoreo a lo largo del sector de la cuenca elegido; sólo presentaron datos las estaciones ubicadas en el Río Volcán antes del Río Maipo, Río Colorado en la Bocatoma Maitenes y el Río Maipo en La Obra. Para el hierro, el valor promedio arrojado en el agua industrial, no superó a las concentraciones encontradas en los 3 puntos monitoreados; En el caso del Mn y Al, los análisis efectuados a las estaciones 3, 6 y 9; no mostraron presencia de estos elementos en sus aguas, a diferencia del agua industrial, que en una de sus muestras presentó una leve concentración de estas especies. Nos referimos más precisamente a la segunda muestra recolectada, el día 11 de Enero del 2011, en donde el Manganeso y Aluminio arrojaron valores de $0,026$ y $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente.

Tabla 13. Calidad del agua del Río Maipo.

Valores en mg·L ⁻¹													
	1.Maipo antes Río Volcán (*)	2.Maipo en Bocatoma Queltehues (*)	3.Río Volcán antes Río Maipo (*) (***)		4.Río Yeso antes Maipo (*)	5.Maipo después San Alfonso (*)	6.Colorado en Bocatoma Maitenes (***)	7.Colorado antes Maipo (*)	8.Maipo en Las Lajas (*)	9.Río Maipo en La Obra (***)	10.Maipo en las Vizcachas (**)	Tranque de agua industrial †	
Tipo muestreo	Medio anual	Medio anual	Medio anual	Eventual	Medio anual	Medio anual	Medio anual	Medio anual	Medio anual	Eventual	Eventual	Eventual	
Fecha	1973	1973	1973	13/5/68	1973	1973	1973	1973	1973	11/11/59	7/3/58	9/10/10	11/1/11
Parámetro													
As	0,003	0,011	0,007	-	0,000	-	0,0	0,011	0,003	-	-	< LD	< LD
B	0,64	0,57	0,78	-	0,67	0,57	-	0,73	0,58	-	-	0,127	0,214
Cu	0,03	0,04	0,10	0,0	0,06	0,43	0,0	0,044	0,022	0,0	-	< LD	< LD
Fe	-	-	-	0,1	-	-	1,5	-	-	15,0	0,000	< LD	0,185
Mn	-	-	-	0,0	-	-	0,0	-	-	0,0	-	< LD	0,026
Al	-	-	-	0,0	-	-	0,0	-	-	0,0	-	< LD	0,2

(*) Laboratorio Hidrológico de la Dirección General de Aguas, 1973.

(**) Laboratorio de Control de Calidad. Planta Las Vizcachas. Empresa de Agua Potable de Santiago.

(***) Laboratorio Central de la Dirección de Obras Sanitarias. MOP.

† Captadas desde el Canal Eyzaguirre, comuna de Puente Alto.

Fuente. Elaboración propia.

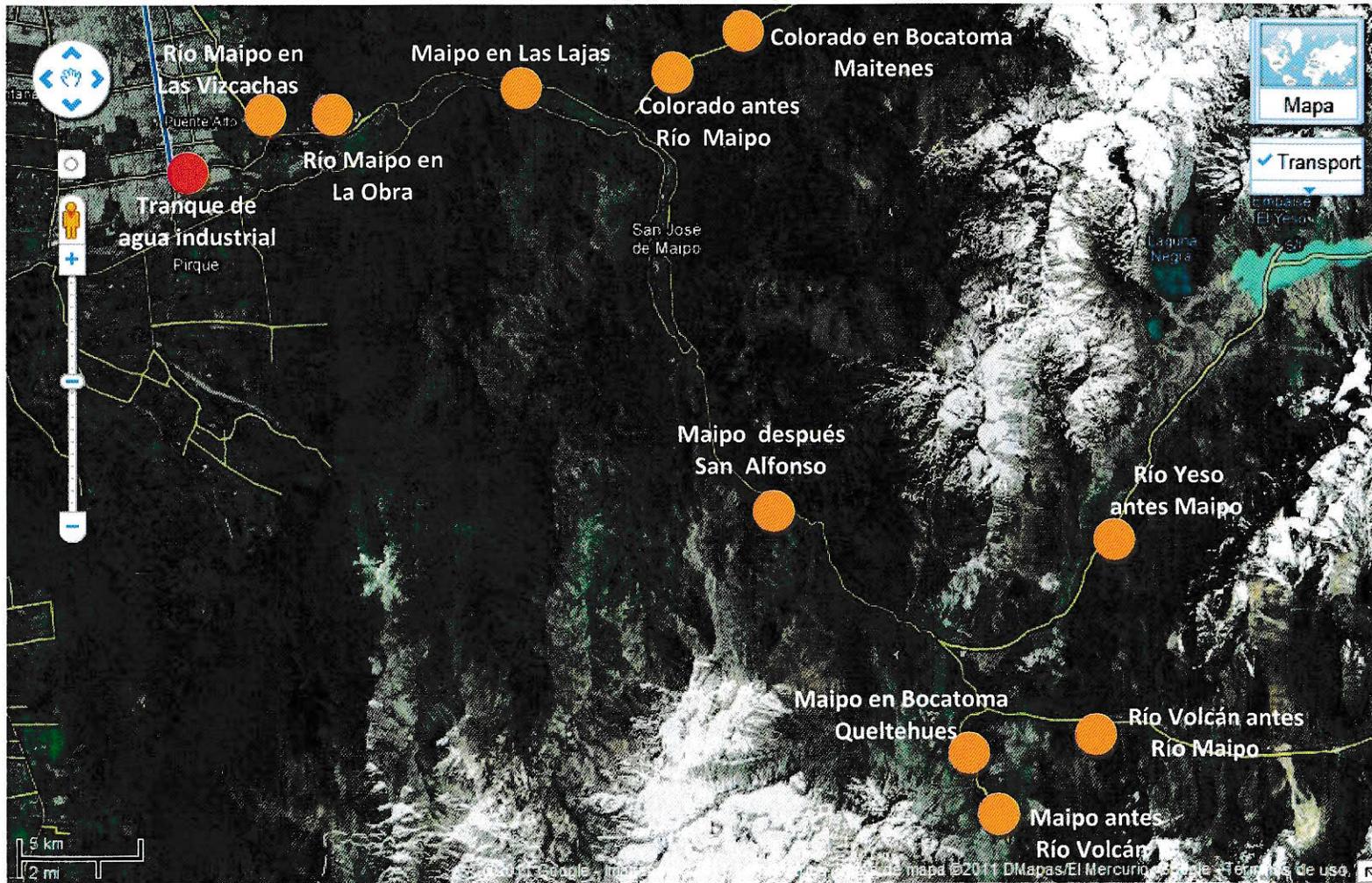


Figura 7. Ubicaciones de las estaciones de monitoreo estudiadas.

4.5. Límites máximos permitidos de metales pesados en material celulósico

Dentro de las normativas destacadas a nivel mundial respecto a material celulósico en contacto directo con alimentos, encontramos a la Directiva 94/62/CE de la Unión Europea, Norma Colombiana 5092 y la normativa CONEG de los Estados Unidos. Estas tres normas indican que la suma de los niveles de concentración de Plomo, Cadmio, Mercurio y Cromo (VI), presentes en los envases o sus componentes no será superior a 100 ppm en peso ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). A continuación, en las Tablas 14 y 15, se muestran los valores máximos para cada una de las normas y los obtenidos en la primera y segunda fabricación respectivamente.

Tabla 14. Límites máximos permitidos de metales pesados en material celulósico estipulados en tres normas destacadas internacionalmente, en comparación al valor experimental obtenido para la primera fabricación.

Límites máximos permitidos de metales pesados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)						
	Tipo de Papel	Metal	UE Directiva 94/62/CE	Normativa CONEG de EE.UU	Norma Colombiana 5092	Valor obtenido ¹
Papel para corrugar (cajas)	Test Liner 402-T	Pb	100	100	100	14,56
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Liner Blanco Industrial	Pb	100	100	100	8,87
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	843-T Liner blanco	Pb	100	100	100	7,58
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Liner Blanco	Pb	100	100	100	8,26
		Cd				
		Hg				
		Cr				
Liner Cordillera 418-T	Pb	100	100	100	12,34	
	Cd					
	Hg					
	Cr					

Continuación.

Papel para corrugar (cajas)	Onda extra 609T	Pb	100	100	100	12,61
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Onda 627-T	Pb	100	100	100	16,07
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	411-T	Pb	100	100	100	6,31
		Cd				
		Hg				
		Cr				
Papeles para uso de construcción	Ivory	Pb	100	100	100	8,36
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	489-T Ivory	Pb	100	100	100	6,81
		Cd				
Papeles para Envolver, Embalaje y Laminado	Fruta	Pb	100	100	100	4,42
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Seda 300-j	Pb	100	100	100	1,14
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Mantequilla 314-j	Pb	100	100	100	0,76
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Generadores 394-j	Pb	100	100	100	12,34
		Cd				
Hg						
Cr						
Eco Kraft 337-j	Pb	100	100	100	9,90	
	Cd					
	Hg					
	Cr					
361-H Kraft Envolver	Pb	100	100	100	0,96	
	Cd					
	Hg					
	Cr					
Onda 601-H	Pb	100	100	100	14,44	
	Cd					
	Hg					
	Cr					

Tabla 15. Límites máximos permitidos de metales pesados en material celulósico estipulados en tres normas destacadas internacionalmente, en comparación al valor experimental obtenido para la segunda fabricación.

Límites máximos permitidos de metales pesados (mg·kg⁻¹)						
	Tipo de papel	Metal	UE Directiva 94/62/CE	Normativa CONEG de EE.UU	Norma Colombiana 5092	Valor obtenido¹
Papel para corrugar (cajas)	Test Liner 402-T	Pb	100	100	100	13,06
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Liner Blanco Industrial	Pb	100	100	100	2,49
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	843-T Liner blanco	Pb	100	100	100	7,82
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Liner Blanco	Pb	100	100	100	6,79
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Liner Cordillera 418-T	Pb	100	100	100	6,78
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Onda extra 609T	Pb	100	100	100	13,56
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Onda	Pb	100	100	100	6,23
		Cd				
		Hg				
		Cr				
411-T	Pb	100	100	100	4,05	
	Cd					
	Hg					
	Cr					

Continuación.

Límites máximos permitidos de metales pesados (mg·kg ⁻¹)						
	Tipo de papel	Metal	UE Directiva 94/62/CE	Normativa CONEG de EE.UU	Norma Colombiana 5092	Valor obtenido ¹
Papeles para uso de construcción	489-T Ivory	Pb	100	100	100	5,89
		Cd				
		Hg				
		Cr				
Papeles para Envolver, Embalaje y Laminado	Fruta	Pb	100	100	100	1,82
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Seda 300-j	Pb	100	100	100	2,63
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Mantequilla 314-j	Pb	100	100	100	0,48
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Generadores 394-j	Pb	100	100	100	9,78
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Eco Kraft 337-j	Pb	100	100	100	10,17
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	361-H Kraft Envolver	Pb	100	100	100	1,29
		Cd				
		Hg				
		Cr				
	Onda 601-H	Pb	100	100	100	13,02
		Cd				
		Hg				
		Cr				

¹ Los valores obtenidos corresponden a la sumatoria de los niveles de concentración de Plomo, Cadmio, Mercurio y Cromo total normados para cada tipo de papel.

En la totalidad de las legislaciones estudiadas, se encuentran normados los metales pesados sin actividad biológica, los que presentan mayor importancia toxicológica para el ser humano.

Si comparamos los resultados obtenidos en las distintas variedades de papeles, en cuanto a la sumatoria de los niveles de concentración de los metales normados, con los niveles establecidos por la Unión Europea y otras reglamentaciones internacionales que regulan la presencia de sustancias tóxicas en envases celulósicos en contacto con alimentos, éstos no superan los límites máximos permitidos establecidos en las diversas normativas a nivel internacional.

Entre las diversas clases de papeles analizados, aquellos que se destinan para uso de envolturas y embalaje, presentan los menores niveles de concentración de metales considerados nocivos (Cd, Cr, Hg, Pb). Entre estos productos, el papel Mantequilla 314-j correspondiente a la segunda fabricación, es el que presenta menor concentración con un valor de $0,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

En cuanto a los papeles que presentan los mayores niveles de concentración de metales (Cd, Cr, Hg, Pb) encontramos a aquellos que se destinan para la fabricación de cajas (papeles para corrugar). El papel Onda 627-T correspondiente a la primera fabricación obtuvo el valor más alto, correspondiente a $16,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ambos valores cumplen los límites establecidos en las normas estudiadas.

4.6. Seguridad del papel para envolver

El uso del papel como material para envolver alimentos data de varios siglos atrás y siempre se ha tenido por inofensivo. Sin embargo, hay pocas evidencias científicas que lo demuestren. En cuanto a normas legales que controlen las características del papel alimentario, el vacío a nivel nacional es casi total.

Nuevas tecnologías y mayores requerimientos de los mercados mundiales, ha generado que los fabricantes de papel agreguen mayor cantidad de aditivos cuya inocuidad no está comprobada. Además, en las manipulaciones posteriores (impresión, transporte, almacenamiento) pueden llegar hasta el papel otras sustancias contaminantes. Por otro lado, la utilización de papel reciclado suscita nuevas dudas. Se podría suponer que en nuestro país la presencia de estas sustancias está restringida por unas normas estrictas, sin embargo no es así.

Sin embargo, a la luz de las exigencias de los mercados internacionales plasmadas en las distintas normas señaladas con anterioridad y sumado a los resultados obtenidos, se estableció que el papel a base de fibra reciclada presentó niveles de metales pesados que no difirieron ostensiblemente con los papeles a base de fibra virgen. Se observó que el papel fabricado a base de fibra reciclada posee concentraciones de metales pesados levemente superiores a las concentraciones encontradas en los papeles producidos a base de celulosa cruda, cumpliendo de esta forma con las reglamentaciones estudiadas, representado claramente una alternativa válida en cuanto a la seguridad sanitaria, para su uso en envases o embalajes en contacto directo con alimentos.

4.6.1. Un gran vacío legal

En efecto, existe una normativa sobre productos alimenticios contenida en el Reglamento Sanitario de los Alimentos que trata en su Título II; párrafo III sobre envases y utensilios en contacto con alimentos. En este reglamento se establece, de manera general, que los utensilios, envases, embalajes, envoltorios y aparatos destinados a la elaboración, conservación, fraccionamiento y distribución de los alimentos, no cederán sustancias tóxicas, contaminantes o modificadoras de los caracteres organolépticos o nutricionales de dichos productos.

Como complemento a esta normativa, debían haberse promulgado normas específicas para cada material. Desgraciadamente, este desarrollo sólo ha llegado para el plástico y, parcialmente, para la materiales metálicos. El papel sigue sin estar sujeto a una regulación específica y sólo algunos países han promulgado leyes o recomendaciones al respecto. Esto quiere decir que no existe ningún riesgo en el uso de materiales celulósicos. ¿Hay estudios científicos suficientes para confirmarlo?.

El trabajo de seminario ha querido contribuir a despejar estas dudas realizando un análisis de 16 tipos de papeles destinados como envases de papel (cajas de pizza, envolturas de fruta, embutidos, etc). En dicho análisis se ha detectado la presencia en el papel de diversos metales pesados en distintas concentraciones por debajo de las normas.

La presencia de estas sustancias en el papel no implica necesariamente que pasen al alimento. Por esta razón, nuestra actitud quiere ser más preventiva que

alarmista. Sin embargo, un contacto prolongado entre el papel y el alimento, por ejemplo, al congelar, o las altas temperaturas (calentamiento en microondas) aumentan la probabilidad de que se produzca la migración de los contaminantes del envoltorio a su contenido. También la naturaleza del alimento influye, por ejemplo, si es graso o está húmedo.

Se hace necesaria la promulgación de una normativa que sea restrictiva y precisa y que establezca de forma clara las materias primas que se pueden utilizar; las condiciones del proceso de fabricación; qué sustancias pueden estar presentes en el producto final y en qué concentración máxima; en qué condiciones se puede utilizar papel reciclado; quién se encarga de que estas disposiciones se cumplan realmente (ente fiscalizador) y un análisis científico e independiente de los riesgos reales de migración de algunas sustancias presentes en el papel y el cartón a los alimentos.

4.6.2. Deficiencias respecto a la inocuidad del material celulósico

Los envases celulósicos han ido desplazando cada vez más en los últimos años a los materiales de envases tradicionales, por las ventajas competitivas que presenta el papel frente a otros materiales como la hojalata, el vidrio, la chapa cromada, etc. Sin embargo, hay que considerar que los papeles y cartones no son estructuras inertes respecto al alimento que contienen. Los papeles de forma espontánea ceden componentes al alimento envasado, los cuales pueden cambiar las características sensoriales del alimento (con la consiguiente aparición de sabores extraños), pero también estos componentes pueden tener efectos nocivos para la salud por presentar

características alergénicas, mutagénicas, cancerígenas. Este es el punto más débil respecto a la inocuidad de los envases celulósicos en contacto directo con alimentos. Sin embargo, este problema se subsana definiendo requerimientos y límites máximos autorizados de traspaso de estos componentes del envase al alimento. Por ese motivo, la legislación internacional (Unión Europea, FDA), establece regulaciones estrictas en este campo. Esta es una de las debilidades más importantes que tenemos en Chile, donde no existe una legislación específica para envases en contacto con alimentos. Esta deficiencia no nos permite posicionar a nuestros alimentos con los respaldos de inocuidad que se exigen en mercados internacionales, lo que en algún momento puede suponer un grave problema para las exportaciones de alimentos envasados en materiales celulósicos.

4.6.3. Trazabilidad en los envases alimenticios

El mercado de la alimentación no acepta materiales y objetos para contacto con alimentos que sean de dudoso origen. La calidad de los materiales y objetos para contacto con alimentos no es solamente un requisito legal, sino que cada vez más se convierte en un factor de competitividad. Está en los intereses propios de la industria mantener un alto nivel de control sobre su producción y esto sólo puede lograrse mediante un sistema adecuado de trazabilidad.

Este concepto plantea la capacidad de rastrear un material u objeto fabricado para contacto con alimentos, desde el punto de venta al por menor hasta su punto de fabricación, identificándose toda la información apropiada, en cuanto a los procesos de

producción, origen de los aditivos empleados y contenidos de las materias primas utilizadas en los envases, etc. El objetivo de este sistema de control es garantizar la calidad de los materiales fabricados respecto a su inocuidad hacia el alimento envasado.

La trazabilidad de los materiales y objetos deberá estar garantizada en todas las etapas para facilitar el control, la información de los consumidores y la atribución de responsabilidades.

4.6.3.1. Niveles de trazabilidad

Existen dos niveles de trazabilidad:

Nivel 1: Dentro de la operación empresarial de cada parte implicada

Este nivel cubre los sistemas de aseguramiento de calidad que cada parte tenga implantados para vincular sus productos con las materias primas utilizadas para producirlos.

La trazabilidad ha llegado a ser un requisito integral de los modernos sistemas de aseguramiento de calidad. Según la norma de gestión ISO 9000, las empresas que hayan adoptado este sistema deberán preparar y mantener procedimientos documentados destinados a identificar el producto, desde la adquisición de las materias primas, pasando por el proceso productivo, hasta su expedición. Todos los procedimientos para la identificación de lotes de producción o productos individuales

deberán estar adecuadamente documentados (es decir, por escrito o en archivos informáticos).

La ISO 9000 no es el único sistema que exige que la industria establezca procedimientos de trazabilidad; otros sistemas, como las buenas prácticas de fabricación, implantadas en muchas industrias, tienen los mismos requisitos.

Todos estos sistemas pretenden asegurar la calidad constante de los productos durante su fabricación.

El empresario debe asegurar que las materias primas que introduce en la cadena sean suministradas con información adecuada sobre el proveedor. Además se deberá proporcionar información suficiente que permita identificar:

- ✓ El nombre del proveedor y tipo (clase) de materia prima.
- ✓ Lugar de la producción, fecha, nº lote y/o turno de fabricación y/o nº de orden de fabricación.
- ✓ Donde sea relevante, documentos que certifiquen la legislación que dicha materia prima cumple.
- ✓ Documentos de análisis que, según su naturaleza, informan de las principales características, en comparación con las especificaciones acordadas.

Nivel 2: Entre distintas partes implicadas

Este nivel se refiere a la transmisión de información a lo largo de la cadena. Desde cualquier punto de la cadena de suministros, sobre todo, desde el punto de venta del minorista, debería ser posible retroceder en la cadena para conocer quién ha fabricado el material u objeto.

Esto también implica que, en el sentido contrario, el material u objeto podrá ser trazado desde cualquier punto de la cadena hasta el punto de venta al consumidor. Ambos niveles deberán funcionar correctamente para que se alcance la plena trazabilidad.

V. CONCLUSIONES

Basado en los resultados obtenidos en el presente seminario, es posible plantear las siguientes conclusiones:

1. Comprobamos que el agua industrial utilizada en el proceso de reciclaje, no constituye una fuente directa de metales pesados en el papel fabricado.
2. Se pudo llevar a cabo un protocolo de análisis adecuado de acuerdo a la naturaleza de la matriz estudiada.
3. La sumatoria de los niveles de concentración de los metales normados, no superan los límites máximos permitidos establecidos en las diversas normativas a nivel internacional.
4. El 97% del total de metales encontrados en los distintos papeles corresponde a Aluminio y Hierro; el 0,24% corresponde a los metales considerados nocivos (Cadmio, Cromo, Plomo y Mercurio); mientras que el restante 2,76% esta compuesto por la suma de Zn, As, Cu, Ni, Se, Mn, Ag, V, Ba, Co, Mo, Be y B.

5. En cuanto a la seguridad del papel reciclado, los resultados confirman que no hay diferencia perceptible en los contaminantes potenciales entre el papel a base de fibra reciclada y de fibra virgen. Sólo se aprecia que el papel fabricado a base de fibra reciclada posee concentraciones de metales pesados levemente superiores a las concentraciones encontradas en los papeles producidos a base de celulosa cruda.

6. Las concentraciones de metales pesados encontradas en los distintos papeles provienen de:
 - ✓ Aditivos químicos.
 - ✓ Materias primas.

7. En Chile es necesario promulgar una norma sobre envases y embalajes de material celulósico destinados a estar en contacto directo con alimentos, para cubrir el vacío existente en cuanto a la calidad sanitaria de los envases.

8. Es necesario efectuar pruebas de migración de contaminantes a los distintos tipos de papeles, para conocer la concentración real de metales que puedan traspasarse hacia los alimentos; llevando de esta forma un control de la migración en envases y materiales destinados a estar en contacto con alimentos.

VI. BIBLIOGRAFÍA

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), Método EPA 3015A, Digestión ácida asistida por microondas de extractos y muestras acuosas. Revisada en Febrero de 2007, Estados Unidos, 25p.

Alloway, B.J. 1995b. Chapter 2: Soil process and the behavior of the heavy metals. In: Alloway, B.J. (ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, 2nd edition. Pp. 11-37.

Baker, D.E. y Senef, J.P. 1995. Chapter 8: Copper. In: Alloway, B.J. (ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, 2nd. Edition. Pp. 179-205.

Basta N.T. 2004. Heavy metal and trace element chemistry in residual-treated soil: Implications on metal bioavailability and sustainable land application. In: Sustainable land application Conference, January, 4-8, Florida; University of Florida.

Basta, N. T. and Tabatabai, M.A. 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. Soil Science, 153: 195-204.

Bautista Zúñiga F (1999). *Introducción al Estudio de la Contaminación del Suelo por Metales Pesados*. [en línea], Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán; <<http://books.google.cl/books>>, [Consultado el 30 de Julio de 2010].

Bocacci Mariani, M., Chiacchierini, E., Gesumundo, C (1999). Potential migration of diisopropylnaphtalenes from recycled paperboard packaging into dry foods. Food Addit. and Contam. 16:5, 207-213.

Browning, B.L., (1967). Methods of wood chemistry, Intersci, Public. N.Y., London, vol. 2, p.800.

Catalá, R.; Gavara, R. 2002. Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. España. pp. 25, 77, 323 y 324.

CFR, Code of Federal Regulations (2010), *Título 21 - Alimentos y Drogas, Componentes de papel y cartón en contacto con el alimento seco, Parte 176*. [Servicios en línea disponibles a través de acceso GPO]. <<http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/cfr-table-search.html>>.

Chávez Citlali y Soto Herlinda, *Envases de papel y cartón para alimentos: riesgos del reciclado*. [en línea]. AlimenPack, revista virtual, Julio - Agosto 2009, <http://www.alfa-editores.com/web/index.php?option=com_content&task=view&id=3290&Itemid=65>. [Consulta 1 de Agosto de 2010].

Coalición de Gobernadores del Noreste de EE.UU (CONEG), *Normativa Modelo. Sobre contenidos de metales pesados en componentes de envases y embalaje vendidos o distribuidos en Estados Unidos*. Washington, 1989.

Elliot, H.A and G.A. Shields. 1988. Comparative of residual and total metal analysis in pollute d soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 19:1907-1917.

EMPRESAS CMPC. *PapelNet: El Papel*. [En línea],<http://www.papelnet.cl/index2.htm> [Consulta: 10 Febrero 2011].

Ernest, W.H.O 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry*, 11, 163-167.

Esteban, E, S. Vázquez and R. Carpena 2003. White lupin response to arsenate. Meeting in Stockholm, Sweden: Workshop "Phytoremediation of toxic metals" June, 12-15, 2003.

FDA, U.S. Food and Drug Administration (2002), *Guía para la Industria: Preparación de las notificaciones en contacto con alimentos para las sustancias en contacto con alimentos:* *Recomendaciones Toxicología*, [en línea]. <<http://www.fda.gov/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/GuidanceDocuments/FoodIngredientsandPackaging/ucm081825.htm>>. [Consulta 1 de Agosto de 2010].

FDA, U.S. Food and Drug Administration (2002), *Guía para la Industria: Preparación de las presentaciones previas a la comercialización de sustancias en contacto con alimentos:* *Recomendaciones Químicas*, [en línea]. <<http://www.fda.gov/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidance>>

Documents/FoodIngredientsandPackaging/ucm081818.htm>. [Consulta 1 de Agosto de 2010].

Fein, J.B., C.J. Daughney, N. Yee, and T.A. Davis. 1997. Achemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 61, 3319-3328.

Fengel, D., Wegener, G. (1984). "Wood Chemistry, Ultrastructure Reaction", Walter de Gruyter, Berlín, p.2-220.

Flores J.A , Ly O.M, Huanambal N.T, Maldonado García H. Bioremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas. Vol.4(7);,2001.

Fueller, G., Mckeon, T. A and Bills, D.D., (1996). Agricultural Materials as Renewable Resources. ACS Symposium, Series 647, p.12-15.

González M., S. 1995. Chapter 17: Copper upper critical levels for plants on copper-polluted soils and the effect of organic additions. In: Adriano, D.C.; Z-E. Chen, S-S. Yang. (eds) *Biochemistry of trace elements*. Science and Technology Letters, Northwood. Pp. 195-203.

González M., S. 1993. Reducción de la toxicidad del cobre y cadmio en alfalfa mediante el uso de abonos orgánicos. *Agricultura Técnica (Chile)* 57: 245-249.

Guardiola, J. L. Y Amparo, G. L., (1995). *Fisiología Vegetal, Nutrición y Transporte*, Editora Síntesis, Valencia, España, p.27-63.

Instituto Federal de Evaluación de Riesgos (Alemania), BFR Recomendación XXXVI. *Papel y cartón para contacto con alimentos*. Alemania, 2009, [en línea].<<http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360-english.pdf>>.

Instituto Nacional de Normalización (INN), NCh 2313/25. Aguas residuales – Métodos de análisis – Parte 25: Determinación de metales por espectroscopía de emisión de plasma – Método de plasma acoplado inductivamente (I.C.P.). Santiago, Chile, 1997.

Kabata-Pendias, Alina. 2000. Trace elements in soils and plants. Third Edition. CRC Press, -Boca Raton, USA.

Keller and Heckman LLP (Washington, DC) (2001), *The online resource for packaging law*, [en línea]. <http://www.packaginglaw.com/1804_.shtml> [Consulta 30 de Julio de 2010].

Keller and Heckman LLP (Washington, DC) (2001), *The online resource for packaging law*, [en línea]. <http://www.packaginglaw.com/2521_.shtml> [Consulta 30 de Julio de 2010].

Kottes Andrews, B. A. y Reinhardt, R. M., (1996). Enhanced cotton textiles from utilization research., ACS, Series,.

Krishnamurti, G.S.R., G.Cieslinski, P.M. Huang, and K.C.J. Van Rees. 1997. Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acid: Implication in cadmium availability. *Journal of Environmental Quality*, 26: 271-277.

Lassat M. 2001. The uses of plants for removal of toxic metal from contaminated soil. US-EPA.

Manual "Hardware Guide Optima 3000 family. Perkin Elmer. ICP Emission Spectroscopy. Ed. 1997, Chapter 1-Safety Practices".

Martinez, C.E. and M. McBride, 1998. Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in aged coprecipitated with amorphous iron oxides. *Environmental Science and Technology* 32: 743-748.

Mathlouthi, M. 1994. Food Packaging and Preservation. Blackie Academic y Professional.UK.pp.211-215. MERCOSUR/GMC/RES. N°52/99. Reglamento Técnico Mercosur Material Celulósico Reciclado. <http://www.sagpya.mecon.gov.ar/new/0-0/programas/negociaciones/Mercosur/resoluciones/1999/R9952.htm> (Acceso: 9 de mayo de 2009).

McBride, M., S. Sauve, and W. Hendershot. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*. 48: 337-346.

Miller, W.P., D.C. Martens, and L.W. Zelazny, 1987. Short-term transformations of copper in copper-amended soils. *Journal of Environmental Quality*. 16, 176-180.

Ministerio de la Protección Social (Colombia), Norma Técnica Colombiana 5092. *Reglamento técnico sobre los requisitos que deben cumplir los materiales, objetos, envases y equipamientos celulósicos y sus aditivos destinados a entrar en contacto con alimentos y bebidas alcohólicas para consumo humano*. Revisado 7 de Julio de 2009, Bogotá, Colombia, 2008.

Misko George, Partner, Keller and Heckman. FDA Guides Industry on Recycled Paper Packaging Purity. [en línea]. Food and Drug Packaging; Tuesday, September 1 1998. <<http://www.allbusiness.com/plastics-rubber/plastics-product-manufacturing/718037-1.html>>. [Consulta: 10 de Febrero de 2011].

Naidu R., D. Oliver, and S. McConnell. 2003. Heavy metal phytotoxicity in soils. In: Proceedings of the fifth national workshop on the assessment of site contamination. Ed. Langley A., M. Gilbery and B. Kennedy. National Environment Protection Council (NEPC) Australia. Pp. 235-241.

Nerín, C.; Contín, E.; Asencio, E. 2007. Kinetic migration studies using Porapak as solid-food simulant to assess the safety of paper and board as food-packaging materials. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*. 387: 2283-2288.

Ozaki, A.; Oshima, T.; Mori, Y. 2006. Migration of dehydroabietic and abietic acids from paper and paperboard food packaging into food-simulating solvents and Tenax TA. *Food Additives and Contaminants*. 23(8): 854-860.

Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, Directiva 94/62/CE, artículo 11. *Relativa a los envases y residuos de envases*. Comunidad Europea, 1994, p.10.

Parry, S.J.; Aston, D.S.J. 2004. Migration of inorganic contaminants into dry food from packaging made from recycled paper and board. *Food Additives and Contaminants*. 21(5): 506-511.

Patrick, W.H., Jr. and A. Jugsujinda, 1992. Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese, and iron in flooded soil. *Soil Science Society of America Journal*. 56: 1071-1073.

Pierangeli M.A.P; L.R.G. Guilherme; L.R.; Oliveira, A N. Curi;, and N.L.N. Silva. 2001. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-desorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, .36, pp. 1077-1084.

Pierangeli M.A.P; L.R.G. Guilherme; L.R.; Oliveira, A N. Curi; N.L.N. Silva. 2003. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.38, p. 737-745.

Programa de digestión "Application notes for Digestion DG-CH-07". Cookbook Digestion_Rev03_04.

Resolución AP 2002/1. Paper and Board Materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Council of Europe. Committee of Ministers. [En línea], <http://www.coe.int/t/e/social_cohesion/soc-sp/public_health/food_contact/RESOLUTION%20AP-2002-1%20PAPER%20ANDBOARD.pdf>. [Consulta: 10 de Febrero de 2011].

Riechaman M.S. 2002. The responses of plants to metals toxicity: A review focusing on copper, manganese and cinc. Australian Minerals and Energy Environment Foundation 54p.

Rieuwerts J.S., Thonton I., Farago M.E and Ashmore M.R. 1998. Factors influencing metals bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10(2): 61-75.

Rodríguez Tarango, J.A. 1997. Manual de Ingeniería y Diseño de Envase y Embalaje. 3a. Edición. *Packaging Ingeniería en Envase y Embalaje*. México, D.F. pp. 1:4, 2:7 y 2:8.

Sajwan, K.S. and W.L. Lindsay, 1986. Effects of redox on zinc deficiency in paddy rice. *Soil Science Society of America Journal*. 50: 1264-1269.

Silveira M.L.A., L.R.F. Alleoni, and L.R.G. Guilherme. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola* 60 (4): 793-806.

Sturaro, A. et al (1994). Food contamination by diisopropylnaphtalenes from cardboard packages. *Int. J. Food Sci. and Technol.* 29:5, 593-603.

Sturaro, A.; Rella, R.; Parvoli, G.; Ferrara, D.; Tisato, F. 2006. Contamination of dry foods with trimethyldiphenylmethanes by migration from recycled paper and board packaging. *Food Additives and Contaminants*. (23) 4: 431-436.

Tanner, W. And Loewus, F. A., (1981). Extracelular carbohydrates, Encyclopedia of Plant Physiology, New Series, vol.13B, Plant Carbohidrates II, N.Y.

Triantafyllou, V.I.; Akrida-Demertzi, K.; Demertzis, P.G. 2005. Determination of partition behavior of organic surrogates between paperboard packaging materials and air. Journal of Chromatography A.1077: 74-79.

Triantafyllou, V.I.; Akrida-Demertzi, K.; Demertzis, P.G. 2007. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. Food Chemistry 101: 1759-1768.

US-EPA, Method 6010B, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY Rev 2, Diciembre 1996.

User manual "Ethos 1 - Microwave Digestion". Rev 4 / 2008.

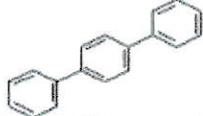
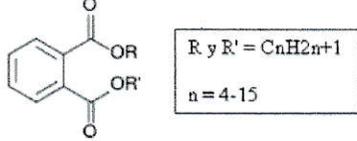
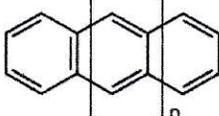
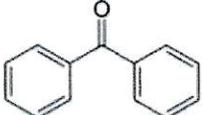
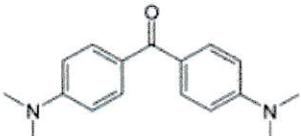
Wolff Delgadillo A., Envases para alimentos; Inocuidad de alimentos y competitividad: El rol de los envases. [En línea], El Empaque. Febrero 2011.<http://www.elempaque.com/ee/secciones/EE/ES/MAIN/IN/ARTICULOS/doc_81942_prnIN04.html?idDocumento=81942> [Consulta: 10 Febrero 2011].

Yin.; H.E Allen, Y. Li., C.P. Huang, and P.F. Sanders. 1996. Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, chloride and organic matter. J. Environ Qual. Vol. 25. pp. 837-844.

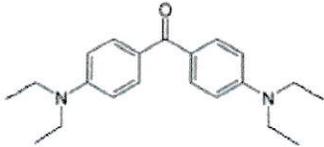
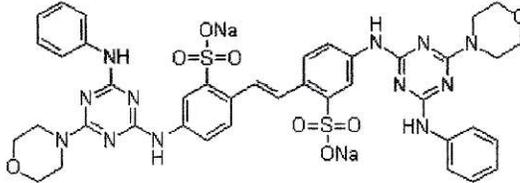
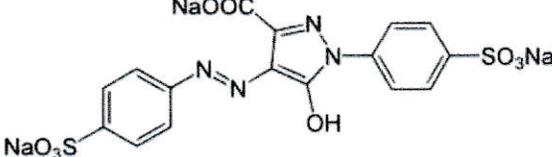
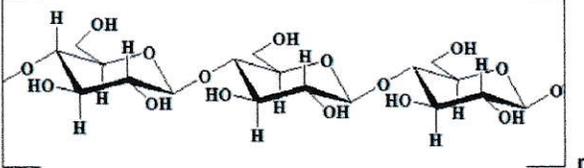
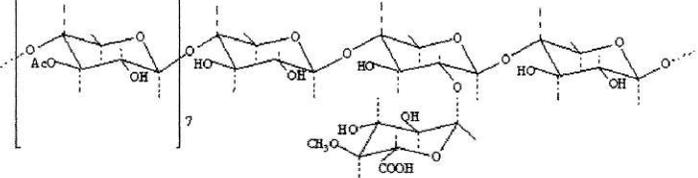
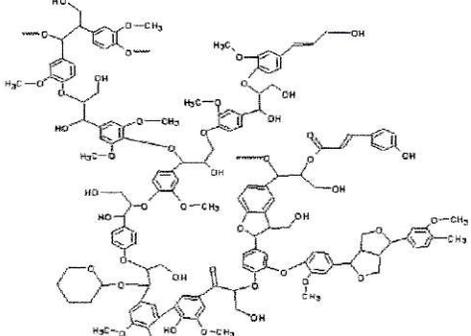
VII. ANEXOS

7.1. ANEXO A

Tabla 16. Principales contaminantes de alimentos presentes en envases de papel y cartón.

Nombre	Estructura
1,6-Diisopropil-naftalenos (DIPNs)	
Terfenilos	
Ftalatos	 <p data-bbox="909 1071 1258 1102">Estructura química general de los ftalatos.</p>
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	
Benzofenonas	
Cetona de Michler 4,4'-bis-(dimetilamino)benzofenona	
Aminas Aromáticas Primarias	

Continuación.

Nombre	Estructura
4,4-Bis-(dietilamino) benzofenona (DEAB)	
Agentes Blanqueadores Fluorescentes	 <p data-bbox="836 777 1112 806">Fluorescent brightener 71</p>
Azo colorantes	 <p data-bbox="609 987 1347 1041">La tartrazina es un colorante artificial perteneciente a la familia de los colorantes azoicos (los que contienen el grupo azo-N=N-).</p>
Celulosa	
Hemicelulosas	
Ligninas	 <p data-bbox="820 1795 1047 1816">Estructura generalizada de la lignina</p>

7.2. ANEXO B

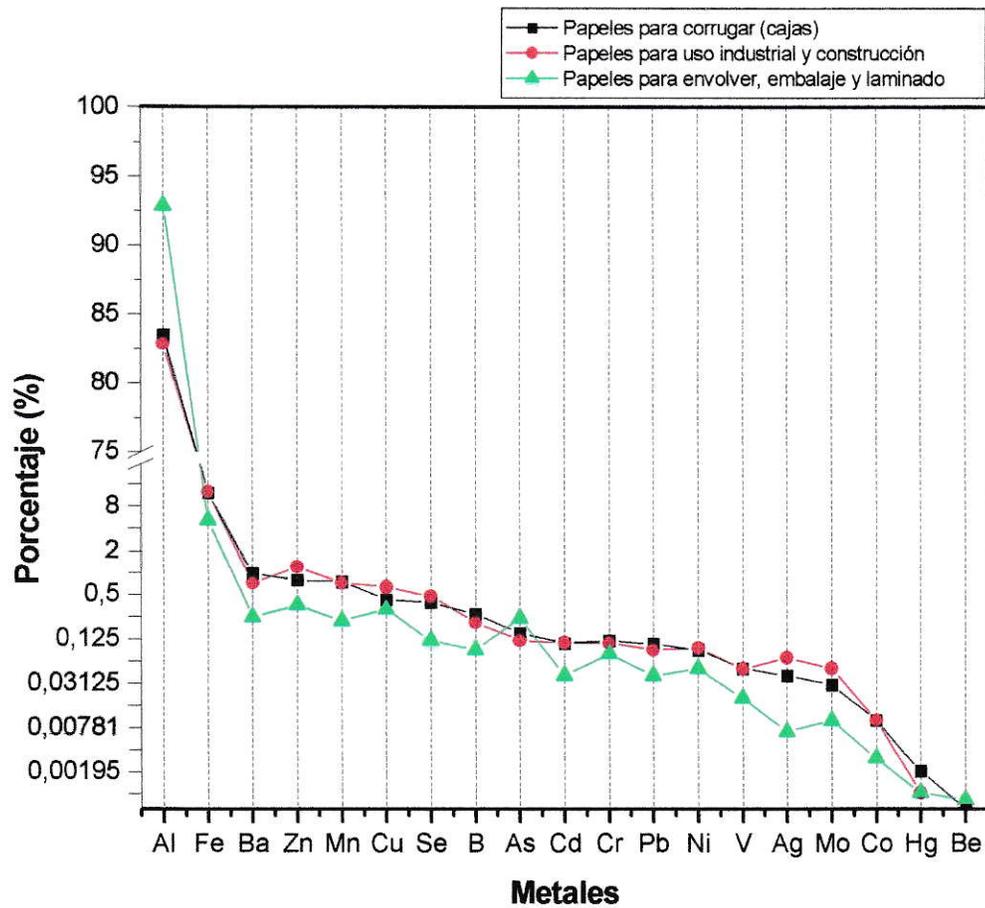


Figura 8. Porcentaje de los distintos metales pesados presentes en las tres clases de papeles fabricados por la empresa Papeles Cordillera S.A correspondientes a la primera fabricación.

Continuación.

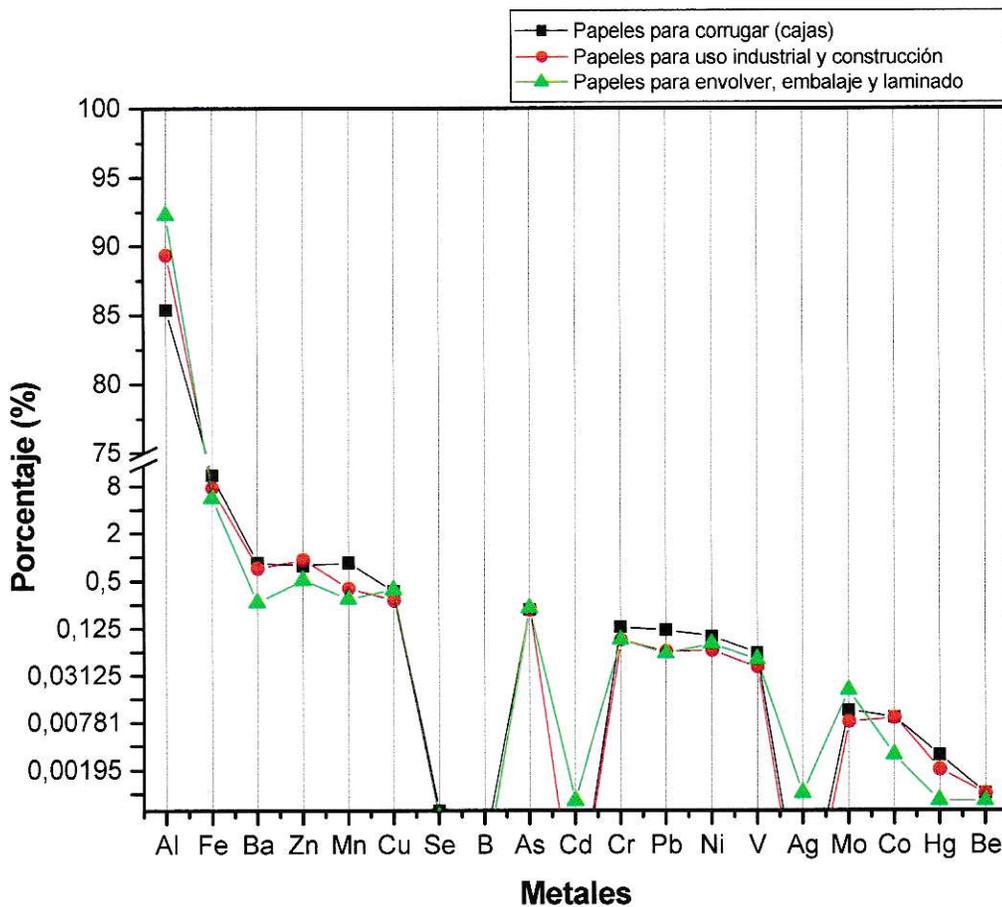


Figura 9. Porcentaje de los distintos metales pesados presentes en las tres clases de papeles fabricados por la empresa Papeles Cordillera S.A correspondientes a la segunda fabricación.