

UCH-FC
Q. Ambiental
P. 171
C. 1



**QUITINA-QUITOSANO COMO ADSORBENTE EN LECHO FIJO
PARA DISMINUIR EL CONTENIDO DE SULFATO
EN RESIDUOS LÍQUIDOS DE FUNDICIÓN**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

QUÍMICO AMBIENTAL

RODRIGO MICHEL PALMA PARRA

Directora de Seminario de Título : Dra. Margarita Préndez B.

Profesora Patrocinante : M.Cs. Sylvia Copaja C.

Enero, 2008

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE 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 alumno

RODRIGO MICHEL PALMA PARRA

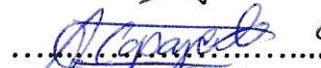
Ha sido aprobado por la comisión de Evaluación del Seminario de
Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental

Comisión

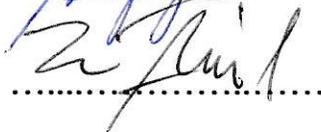
Directora: Dra. Margarita Préndez B.



Prof. Patrocinante: M.Cs. Sylvia Copaja C.



Corrector: Dr. Hernán Ríos P.



Corrector: M.Cs. Juan Carlo López

.....

A mi familia...
a quienes siempre han estado,
y a quienes ya no están.

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Margarita Préndez y al Sr. Juan Carlo López, por el apoyo en la realización de este seminario.

También a todas las personas que me ayudaron de alguna forma, en especial a Mónica Vera.

RESEÑA



Rodrigo M. Palma P.
rodrigopalma1@gmail.com

Antecedentes académicos

- 2006: Licenciado en Ciencias Ambientales con mención en Química, Universidad de Chile.
- 1998–2001: Primer a cuarto año medio, Liceo Arturo Alessandri P. (A N° 12).
- 1990–1997: Primer a octavo año básico, Escuela Nazareth (N° 240).

Práctica Profesional

Área de Medio Ambiente y Metrología Química, Fundación Chile.

Trabajo de Investigación

- 2005-2006: Unidad de investigación, “Cambios en el contenido de elementos químicos en el líquen antártico *Neuropogon auriantaco-ater*”. Laboratorio de Química de la Atmósfera, Universidad de Chile

Presentaciones a Congresos

- 2007: “Presencia e impacto de metales pesados en la Isla Rey Jorge, Antártica: evaluación mediante un biomonitor”. Préndez, M.M., Barra, C., Peralta, H. y **Palma, R.** V Jornadas Chilenas de Física y Química Ambiental, 2-4 de Mayo, Valparaíso, Chile.
- 2006: “Cuantificación de elementos pesados en un potencial biomonitor de la calidad del aire en la península antártica”, Margarita Préndez, Hugo Peralta y **Rodrigo Palma.** IV Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental, 20-29 de mayo de 2006, Cáceres, España.
- 2005: “*Usnea aurantiaco-ater* como biomonitor para elementos pesados en los aerosoles atmosféricos de la península antártica”, Margarita Préndez, Hugo Peralta y **Rodrigo Palma** VII Congreso SETAC-LA, Química y Toxicología Ambiental en América Latina, desafíos, perspectivas y nuevos enfoques. Octubre, 16-20 de octubre, Universidad Andrés Bello, Santiago, Chile.

INDICE DE CONTENIDOS

Glosario.....	X
Resumen.....	XV
Abstract.....	XVI
I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Marco Teórico.....	3
1.1.1 La Quitina.....	5
1.1.2 Adsorción.....	11
1.1.3 Uso y Contaminación del Agua	14
1.1.4 Sulfato	16
1.1.4.1 Efecto del sulfato en humanos	18
1.1.4.2 Efectos del sulfato en otros organismos.....	19
1.1.5 Minería y Fundiciones.....	22
1.1.6 Tratamiento de Residuos Líquidos	28
1.1.7 Eliminación de Sulfato en Agua	29
1.1.8 Disponibilidad de Residuos Quitinosos	32
1.2 Hipótesis y Objetivos	35
1.2.1 Hipótesis.....	35
1.2.2 Objetivo General	35
1.2.2.1 Objetivos Específicos.....	35
II MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
2.1 Equipos.....	36
2.2 Reactivos.....	37
2.3 Materiales de Laboratorio Químico	37

2.4	Procedimiento Experimental.....	38
2.4.1	Obtención de Adsorbente.....	38
2.4.2	Experimentos de Adsorción Discontinua (Batch).....	40
2.4.3	Experimentos de Adsorción Continua (columna).....	42
III	RESULTADOS.....	45
3.1	Experimentos de adsorción discontinua.....	45
3.2	Experimentos de adsorción continua	48
3.2.1	Curvas de Ruptura para sulfato	49
3.2.2	Efecto del pH inicial y del tamaño de partículas del adsorbente	50
3.2.3	Reutilización del Adsorbente	55
IV	DISCUSIÓN	57
V	CONCLUSIONES.....	62
VI	REFERENCIAS.....	63
VII	ANEXO A: CÁLCULOS.....	71
VIII	ANEXO B: NORMAS DE EMISIÓN PARA RILES EN CHILE.....	78
IX	ANEXO C: RESIDUOS QUITINOSOS EN CHILE.....	89
X	ANEXO D: PRODUCCIÓN DE COBRE Y ÁCIDO SULFÚRICO EN CHILE.....	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Valores de sulfato y pH para las cuencas más importantes de Chile, en diferentes puntos de muestreo.....	17
Tabla 2	Minerales de interés en Chile.....	23
Tabla 3	Principales fundiciones en Chile.....	25
Tabla 4	Caudal de residuos líquidos generados en una fundición y refinería.....	27
Tabla 5	Ventajas y desventajas de algunos tratamientos para eliminar sulfato desde el agua.	30
Tabla 6	Máximo ideal de desechos en la producción de congelados algunas ciudades de Chile	34
Tabla 7	Programación utilizada para la digestión de adsorbente en el horno microondas.	42
Tabla 8	Variación en la concentración de sulfato en Ril de fundición usando hidróxido de calcio para aumentar el pH	45
Tabla 9	Capacidad de adsorción (q) de sulfato para los adsorbentes obtenidos, determinadas en pruebas batch con RPT a pH 2 y 4.....	46
Tabla 10	Rango de tamaños de las partículas de adsorbente empleadas en las pruebas de columna, junto con su densidad aparente (d_A) y densidad real (d_R)	48
Tabla 11	Condiciones para realizar las pruebas de adsorción en columna e información obtenida de la curva de ruptura.....	49
Tabla 12	Adsorción relativa en la curva de ruptura para micromoles de SO_4^{-2} y H^+ por gramo de adsorbente seco utilizado.	54
Tabla 13	Volúmenes de lecho calculados de acuerdo a la densidad aparente en aire y en agua y atascamiento producto del caudal usado en la regeneración	56
Tabla 14	Comparación entre características experimentales informadas en pruebas de laboratorio para eliminar sulfato desde agua	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Representación de la estructura “ideal” de quitina y quitosano.....	7
Figura 2	Reacción química de la desacetilación.....	7
Figura 3	Microestructura de la matriz de los crustáceos	9
Figura 4	Representación de una curva de ruptura	13
Figura 5	Esquema simplificado de un proceso para extraer Cu desde minerales oxidados y sulfurados.....	24
Figura 6	Porcentaje de utilización de agua en distintas operaciones de una fundición de cobre	24
Figura 7	Comparación entre los procesos A, B y C para la obtención de los respectivos adsorbentes.....	39
Figura 8	Esquema de los pasos seguidos para obtener Ril Parcialmente Tratado.....	40
Figura 9	Esquema de los pasos seguidos para obtener Ril Parcialmente Tratado 2....	43
Figura 10	Montaje para realizar las pruebas de adsorción continua.....	44
Figura 11	Adsorción y desorción de elementos en RPT.	47
Figura 12	Efecto del pH en la adsorción continua	51
Figura 13	Curva de ruptura de la prueba c X 600	52
Figura 14	Curva de ruptura de la prueba c X 250	53
Figura 15	Evolución del pH en el eluido para la prueba X 1,4 de desorción-regeneración donde no hubo atascamiento en la columna, utilizando diferentes volúmenes de solución ingresada.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS

d_A:	Densidad Aparente
d_R:	Densidad Real
q_r:	Capacidad de adsorción hasta la ruptura en la curva
q:	Capacidad de Adsorción
TM:	Tonelada métrica
t_r:	Tiempo de ruptura
t_{rs}:	Tiempo de residencia
V_c:	Volumen de lecho calculado
V_r:	Volumen de ruptura
EI:	Establecimiento Industrial.
PCEI:	Procedimiento de Calificación de Establecimiento Industrial.
PIND:	Proporción de Información No Disponible.
PIR:	Proporción de Incumplimiento Regional.
RPT:	Ril Parcialmente Tratado.
SISS:	Superintendencia de Servicios Sanitarios, Chile.

GLOSARIO

Acuífero: es una formación geológica permeable susceptible de almacenar agua en su interior y ceder parte de ella.

Aguas Subterráneas: las que están ocultas en el seno de la tierra y no han sido alumbradas.

Aguas Superficiales: aquéllas que se encuentran naturalmente a la vista del hombre y pueden ser corrientes o detenidas. Son aguas corrientes las que escurren por cauces naturales o artificiales. Son aguas detenidas las que están acumuladas en depósitos naturales o artificiales, tales como lagos, lagunas, pantanos, charcas, aguadas, ciénagas, estanques o embalses.

Biopolímero: se define como una macromolécula creada por organismos vivos.

Briófita: Se dice de las plantas criptógamas (que carecen de flores) que tienen tallos y hojas, pero no vasos ni raíces, haciendo las veces de estas últimas unos filamentos que absorben el agua con las sales minerales que el vegetal necesita para su nutrición desde el suelo. En su mayoría son terrestres y viven en lugares húmedos, pero algunas son acuáticas.

Carga Contaminante Media Diaria: cociente entre la masa o volumen de un contaminante y el número de días en que se descarga el residuo líquido al cuerpo de agua, durante el mes del año en que se genera la máxima producción de dichos residuos. La masa o volumen de un contaminante corresponde a la suma de las masas o volúmenes diarios descargados durante dicho mes.

Cobre blister: cobre en barra proveniente de fundición; ley 99,4%

Cobre electrolítico: cobre obtenido de cátodos procedentes de la precipitación electrolítica de soluciones de sulfato de cobre y de refinación electrolítica de ánodos; ley 99,99%

Cobre refinado a fuego o cobre anódico: cobre blister refinado en horno tipo reverbero; ley 99,92%

Complejo: entidad molecular formada por una asociación libre que involucra dos o más componentes moleculares (iónicos, o sin carga) o a las especies químicas correspondientes. La unión entre los componentes es normalmente más débil que un enlace covalente. Este término también es usado con una variedad de significados en diferentes contextos.

Contaminación: presencia en el ambiente de sustancias, elementos, energía o combinación de ellos, en concentración o concentraciones y permanencia superiores o inferiores, según corresponda, a las establecidas en la legislación vigente.

Contaminante: todo elemento, compuesto, sustancia, derivado químico o biológico, energía, radiación, vibración, ruido, o una combinación de ellos, cuya presencia en el ambiente, en ciertos niveles, concentraciones o períodos de tiempo, pueda constituir un riesgo a la salud de las personas, a la calidad de vida de la población, a la preservación de la naturaleza o a la conservación del patrimonio ambiental.

Coordinación: formación de un enlace covalente; covalencia coordinativa (*coordinate covalence*) y unión coordinada (*coordinate link*) son términos sinónimos pero obsoletos, de igual forma que enlace donador (*dative bond*). Este término es también usado para describir el número de ligandos alrededor de un átomo central, sin necesariamente implicar un enlace de dos electrones.

Cuerpos de Agua Receptor o Cuerpo Receptor: es el curso o volumen de agua natural o artificial, marino o continental superficial, que recibe la descarga de residuos líquidos; *no se comprenden en esta definición los cuerpos de agua artificiales que contengan, almacenen o traten relaves y/o aguas lluvias o desechos líquidos provenientes de un proceso industrial o minero.*

Descargas de Residuos Líquidos: es la evacuación o vertimiento de residuos líquidos a un cuerpo de agua receptor, como resultado de un proceso, actividad o servicio de una fuente emisora.

DL₅₀: significa la dosis que causa la muerte del 50% de la población u organismos; se expresa en miligramos por kilogramo de peso corporal.

Dureza del agua: es una característica química del agua que esta determinada por el contenido de carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos y ocasionalmente nitratos de calcio y magnesio. La dureza temporal se relaciona con el contenido de carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio; la dureza permanente se relaciona con todas las sales de calcio y magnesio excepto carbonatos y bicarbonatos.

Establecimiento Industrial: establecimiento en el que se realiza una actividad económica donde se produce una transformación de la materia prima o materiales empleados, dando origen a nuevos productos, o bien en que sus operaciones de fraccionamiento, manipulación o limpieza, no produce ningún tipo de transformación en su esencia.

Fuente Emisora: establecimiento que descarga residuos líquidos a uno o más cuerpos de agua receptores, como resultado de su proceso, actividad o servicio; además, puede

referirse a un establecimiento que descarga sus residuos líquidos por medio de obras de infiltración tales como zanjas, drenes, lagunas, pozos de infiltración, u otra obra destinada a infiltrar dichos residuos a través de la zona no saturada del acuífero, como resultado de su proceso, actividad o servicio. *La Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas, no es aplicable a las labores de riego, a los depósitos de relaves y a la inyección de las aguas de formación a los pozos de producción en los yacimientos de hidrocarburos.*

Fuentes existentes: Son aquellas fuentes emisoras que a la fecha de entrada en vigencia del decreto se encuentren vertiendo sus residuos líquidos; o aquellos establecimientos industriales que disponen de certificado de dotación de servicios, con fecha previa a la entrada en vigencia de la norma; o aquellas que a la fecha de entrada en vigencia del decreto se encuentran autorizadas a verter sus residuos líquidos al acuífero; de acuerdo a la norma correspondiente.

Fuentes nuevas: Son aquellas fuentes emisoras que a la fecha de entrada en vigencia del decreto no se encuentren vertiendo sus residuos líquidos; o los establecimientos industriales que disponen de certificado de dotación de servicios con fecha posterior a la entrada en vigencia de la norma; o aquellas que a la fecha de entrada en vigencia del decreto no se encuentran autorizadas a verter sus residuos líquidos; de acuerdo a la norma correspondiente.

FOB: abreviatura empleada en el comercio internacional para indicar la locución inglesa *Free On Board*, significa que el comprador paga todos los gastos desde que la mercadería es puesta en el puerto de embarque.

Hipolimnion: la relación única entre la temperatura y la densidad del agua que resulta en la formación de diferentes capas en cuerpos de aguas que "no fluyen". Se puede formar una capa superficial llamada epilimnion y una capa inferior llamada hipolimnion, este fenómeno es llamado estratificación térmica. Cuando existe una diferencia de temperatura apreciable entre las dos capas, ellas no se mezclan, se comportan independientemente y tienen propiedades químicas y biológicas muy diferentes.

Infiltración: introducción de un flujo de agua entre los poros del suelo o subsuelo.

Macrófitas: son plantas acuáticas, que crecen en o cerca del agua y que se encuentran emergentes, sub-emergentes, o flotando. El término "plantas acuáticas" normalmente se refiere a macrófitas acuáticas (plantas acuáticas que son lo suficientemente grandes para ser apreciadas a simple vista; en otras palabras, son más grandes que la mayoría de las algas), pero algunos científicos usan este término para referirse a macrófitas acuáticas y algas.

Macromolécula: es una molécula con una gran masa molecular, su estructura esencialmente consta de múltiples unidades repetitivas derivadas, real o conceptualmente, de moléculas con una masa molecular menor.

Metal doré: aleación de Au, Ag y otros elementos, subproducto de la refinación electrolítica de Cu; se obtiene al beneficiar el barro anódico de las celdas de electrodeposición, mediante un proceso de tuesta, lixiviación y fundición.

Minerales de concentración o concentrado: minerales de baja ley destinados al beneficio, en plantas o establecimientos, para obtener concentrados.

Muestreo de autocontrol: Es el muestreo realizado directamente o por cuenta y cargo del establecimiento industrial destinado a controlar la calidad y cantidad de sus efluentes.

Prestador de Servicios Sanitarios: la empresa o entidad concesionaria de los servicios públicos de recolección y/o disposición de aguas servidas.

Residuos Líquidos o Aguas Residuales: son aquellas aguas que se descargan después de haber sido usadas en un proceso, o producidas por éste, y que no tienen ningún valor inmediato para ese proceso; a estos dos términos se agrega **efluente**, y en conjunto se definen como aquellas aguas que se descargan desde una fuente emisora, a un cuerpo receptor.

Quelación: formación o presencia de enlaces (u otras interacciones atractivas) entre dos o más sitios enlazantes separados dentro de un mismo ligando y un solo átomo central. Una entidad molecular en la que hay quelación (y la correspondiente especie química) es llamado quelato. El uso de este término es frecuentemente limitado a átomos centrales metálicos.

SACH: Sistema Armonizado Chileno. Se trata del Sistema Armonizado Internacional de Designación y Codificación de Mercancías; es una nomenclatura numérica polivalente para identificar las categorías de los productos, bienes y/o mercancías transportables, incluso aquéllas que no fuesen objeto de intercambios internacionales; es utilizada para el tratamiento y la transmisión de datos.

Servicio Público de Disposición de Aguas Servidas: aquél cuyo objeto es disponer las aguas servidas de un servicio público de recolección.

Servicio Público de Recolección de Aguas Servidas: aquél cuyo objeto es prestar dicho servicio, a través de las redes públicas exigidas por la urbanización conforme a la ley, a usuarios finales obligados a pagar un precio por dicha prestación.

Sistema de Tratamiento de Aguas Servidas, Planta de Tratamiento de Aguas Servidas: Conjunto de operaciones y procesos secuenciales físicos, químicos, biológicos, o combinación de ellos, naturales o artificiales, posibles de controlar que se desarrollan en instalaciones diseñadas y construidas de acuerdo a criterios técnicos específicos para este tipo de obras y cuyo propósito es reducir la carga contaminante de

las aguas residuales para adecuarla a las exigencias de descarga al cuerpo receptor. Bajo este concepto se incluyen, entre otros, lagunas de estabilización, lodos activados, y emisarios submarinos aprobados por la autoridad competente.

Termoplástico: es un material polimérico que se derrite cuando es calentado y regresa a estado sólido cuando es enfriado; los polímeros termoplásticos pueden ser moldeados varias veces, a diferencia de los polímeros termoestables que no son reutilizables.

Vulnerabilidad Intrínseca de un Acuífero: se relaciona con la velocidad que un contaminante puede migrar hasta la zona saturada del acuífero. Se definirá como alta, media y baja, en términos tales que, en general, a mayor rapidez mayor vulnerabilidad.

Zona No Saturada del Acuífero: corresponde a aquella parte de un acuífero en que sus poros no se encuentran completamente ocupados por agua.

Zona Saturada del Acuífero: corresponde a aquella parte del acuífero que se encuentra con sus poros completamente ocupados por agua.

RESUMEN

Para descargar al ambiente residuos industriales líquidos (Riles) éstos deben someterse a diversos procesos para disminuir la concentración de contaminantes a los valores exigidos por la normativa vigente; por ello, diversas industrias están siendo forzadas a reducir la sensibilidad ambiental de los Riles que producen. Una concentración alta de aniones tales como cloruro, molibdato y sulfato, podría convertirse en un problema mayor en la calidad del agua, ya que el ión sulfato incrementa la conductividad del agua y la potencial corrosión de los cuerpos receptores; además, puede influir en el desarrollo de ciertos organismos e intervenir en la liberación de fósforo desde sedimentos. Eliminar este ión desde aguas residuales es un problema complejo debido a su gran solubilidad y estabilidad en disolución; la eliminación parcial de sulfato a menudo se realiza con limo o con óxidos metálicos. La quitina adsorbe iones sulfato y su uso en estudios para tratar efluentes contaminantes va en aumento; el empleo de residuos quitinosos para el tratamiento de efluentes líquidos, junto con remover contaminantes, reduciría el impacto ambiental causado por la disposición del propio residuo sólido debido a la valorización que se daría a éste.

En este trabajo se utilizó quitina aislada desde cabezas de camarón (*Heterocarpus reedi*) como adsorbente de sulfato en un residuo líquido de fundición (parcialmente tratado). Con una técnica de contacto continuo se obtuvo una capacidad de adsorción entre 68 y 81 mg/g, con un caudal entre 8,3 y 10 mL/min, pudiendo disminuir el sulfato hasta cerca de 500 mg/L (desde aproximadamente 2.000 mg/L), lo que permite cumplir parte de las normas de emisión en cuerpos de agua.

ABSTRACT

To discharge wastewater at the environment they must often undergo various processes to reduce the concentration of contaminants to the values required by the regulations in force, hence a variety of industries are being forced to reduce the environmental sensitivity of its discharges. A high concentration of anions like chloride, sulfate and molybdate, could become a major problem in water quality since the sulfate ion increases the conductivity of water and the corrosion potential of the receptor water bodies, influencing the development of some organisms, and the release of phosphorus from sediments. Removing this ion from water is a difficult problem because of its high solubility and stability. The partial elimination of sulfate is often performed with slime or metal oxides. The chitin adsorbs sulfate ions and their use in studies for treatment of polluting effluent is increasing. The use of chitinous waste for treating wastewater, along with removing contaminants, reduce the environmental impact caused by the disposal of solid waste itself.

In this work was used chitin isolated from heads of shrimp (*Heterocarpus reedi*) as adsorbent sulfate in a runoff smelting (partially treated). Using a technique of continuous contact was obtained a adsorption capacity between 68 and 81 mg/g, with a caudal between 8.3 and 10 mL/min, allowing to reduce sulfate to 500 mg/L (from approximately 2,000 mg/L), it permit to carry out some emission standards in water bodies.

I INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años la preservación del medio ambiente ha cobrado particular interés por parte de la población, el gobierno y las organizaciones no gubernamentales. Problemas sociales relacionados con el agua, como la escasez del recurso y la contaminación del agua, son temas de gran importancia que deben ser resueltos (Kurita, 1999); el progreso social y económico se vincula de diferentes formas con el agua, por ejemplo, a través de la producción agrícola, la energía, las actividades industriales, recreacionales, etc. (Bódalo y col., 2004; Biswas, 2006).

Algunos de los constituyentes iónicos del agua son indispensables para la vida acuática, pero muchas fuentes naturales y antropogénicas pueden incrementar la concentración de iones hasta niveles tóxicos para la vida acuática (Mount y col., 1997); se ha demostrado que cambios en la composición macro-iónica del agua subterránea o superficial pueden influenciar mucho la biogeoquímica de ciertos cuerpos de agua (Van der Welle y col., 2007).

En Chile, la calidad del agua toma relevancia y se han establecido decretos que norman la emisión de contaminantes hacia los cuerpos de aguas permitiendo su protección. Las diversas industrias están siendo forzadas a reducir la cantidad de contaminantes en los residuos líquidos que producen, lo que las ha llevado a tratar sus residuos líquidos y retornar o reciclar una porción significativa de ellos (Kentish & Stevens, 2001).

Para gran parte de las industrias el agua es un insumo vital; la minería es un sector que tiene una gran demanda de este recurso, fundamentalmente para los procesos

de beneficio de los minerales; el mayor consumo lo tienen las plantas concentradoras y los procesos hidrometalúrgicos, luego las fundiciones, las refinerías y la minería no metálica (Induambiente, 2007). Esta agua, una vez utilizada, debe ser eliminada y eso genera una gran cantidad de residuos líquidos que contienen diferentes tipos y cantidades de sustancias contaminantes (Montoya, 1991).

A nivel mundial la minería es una de las principales generadoras de residuos, una alta proporción de éstos son tóxicos o peligrosos, causando problemas de magnitud relevante; en muchos casos los daños son irreversibles, como por ejemplo la acumulación de metales sobre suelos productivos. Por lo tanto, un manejo inadecuado de los residuos puede tener efectos ambientales adversos o incluso catastróficos, más aún si se considera que no son poco frecuentes los fenómenos erosivos o fallas en la estabilidad de los depósitos que almacenan los residuos, ocasionando graves consecuencias en los sistemas naturales, sobre las personas y sobre otros sectores productivos (Induambiente, 2007).

La minería metálica chilena procesa una gran cantidad de minerales sulfurados, existiendo una relación directa entre la fusión de minerales sulfurados y la producción de ácido sulfúrico. La mayoría de los estudios sobre eliminación de iones desde aguas residuales en el campo minero-metalúrgico están relacionados con cationes, a saber: Cu, Zn, Cd, Hg y Pb entre otros, y con especies aniónicas tales como: cianuro, cromato, arseniato y vanadato. Sin embargo, debido a los enormes volúmenes de los residuos líquidos que se producen, altas concentraciones de sulfato son de particular preocupación para la industria minera (Moret & Rubio, 2003; Davies, 2007).

La aplicación de un procedimiento para tratar el agua es inevitable para prevenir problemas en la salud, en cultivos, en procesos industriales (formación de sarro, corrosión), etc. Los tipos y grados de problemas causados por el agua dependen de su calidad, por esto la elección del procedimiento para tratar el agua se debe realizar considerando qué calidad debe tener el agua para un uso específico (Kurita, 1999). Actualmente, no existe un proceso de bajo costo para abatir Riles que contengan sulfato en concentraciones cercanas a 2.000 mg/L; además, algunos tratamientos existentes son inaplicables a grandes caudales ($> \text{m}^3/\text{s}$). Según Rubio (2006), la adsorción mediante quitina tiene potencial para conseguir mejores resultados (en cuanto a la velocidad) y su implementación industrial dependerá, entre otras cosas, de poder usarla en un sistema de procesamiento continuo.

El propósito de este trabajo es evaluar la posibilidad de utilizar la quitina en un sistema de adsorción continua para disminuir la concentración de sulfato en un residuo líquido de fundición hasta niveles aceptables por la normativa vigente.

1.1 Marco Teórico

La escasez de agua se refiere a las limitaciones para suplir agua con la demanda actual o proyectada. Hay que considerar que los suministros de agua no están distribuidos uniformemente sobre la Tierra y además se encuentran limitados en cantidad o calidad, e incluso ambos (Mallevalle y col., 1998). La disponibilidad del agua, en calidad y cantidad adecuada, es un requisito esencial para el desarrollo de toda sociedad, por lo que su protección es de interés general (SISS, 2006).

Desde una perspectiva global, aún suponiendo que todas las fuentes mundiales de recursos de agua estén disponibles para todo el mundo, con el crecimiento de la población humana habrá escasez del recurso agua (Mallevalle y col., 1998); la amenaza de una crisis global del agua debida únicamente a su escasez física es exagerada; según Biswas (2006) la crisis deriva de una inadecuada gestión del agua. La especie humana ha contaminado seriamente y continuamente los recursos disponibles de agua, debido a la falta de planificación y al empleo de prácticas irresponsables (Mallevalle y col., 1998). Tanto la planificación como la gestión de los recursos hídricos son herramientas fundamentales para responder adecuada y oportunamente a las distintas demandas sobre el agua (Matus y col., 2004; SISS, 2006).

A pesar de las deficientes prácticas de gestión de la calidad del agua, los datos disponibles tanto en los países en vías de desarrollo como en los países en transición, presentan una imagen errónea de las condiciones de esa calidad; en tales países el punto de vista oficial sobre la calidad del agua es mucho mejor de lo que es en realidad (Biswas, 2006).

Aunque la calidad del agua ha ido tomando relevancia en Chile, existe poca información sobre quiénes consumen el agua y en qué proporción, así como sobre la oferta y la disponibilidad de ésta en las distintas cuencas hidrográficas. La Dirección General de Aguas (DGA) no sabe si existen más recursos hídricos para otorgar derechos de aguas, y las Coremas (Comisiones Regionales del Medio Ambiente) no pueden determinar con certeza qué impacto tendrán en los cuerpos de agua los proyectos que evalúa (Induambiente, 2007). Existen a lo menos tres consideraciones que deberían ser incorporadas en la regulación del agua: i) otorgar los derechos de agua asignando

prioridades para el uso, ii) exigir que el recurso tenga un uso efectivo y beneficioso, iii) incorporar la participación ciudadana en el proceso de asignación de derechos de agua (Matus y col., 2004).

En áreas con escasez de agua el incremento del tratamiento de aguas residuales se ha convertido en una actividad atractiva para optimizar los recursos de aguas existentes; en muchas de estas aplicaciones existen oportunidades para la incorporación de nuevas tecnologías (Mallevalle y col., 1998).

La mediana y la gran minería tratan de optimizar el uso del agua a través de mecanismos de tratamiento, recirculación y reciclaje. Dentro de las tecnologías para optimizar el uso de agua en la minería se encuentra el uso de agua de mar desalinizada y los depósitos de pasta (sistema que extrae el agua de los relaves) (Induambiente, 2007). El reciclaje y la recirculación no sólo son efectivos porque disminuyen los requerimientos de suministros de agua, sino porque también limitan la descarga de contaminantes y facilitan la recuperación de materiales útiles (Mallevalle y col., 1998). Sin embargo, incluso reutilizando el agua empleada, los volúmenes de agua contaminada vertidos en diferentes cursos receptores pueden ser significativos (Montoya, 1991).

El desarrollo de tecnologías de tratamiento de agua, la adsorción, entre otras, puede jugar un rol importante en la solución de algunos aspectos de los problemas relacionados con el agua.

1.1.1 La Quitina

La quitina es un polisacárido abundante en la naturaleza y el biopolímero más

abundante después de la celulosa; se puede encontrar en algas, artrópodos, moluscos y hongos; actúa como material de soporte y defensa en los organismos que la contienen. Los nombres quitina y quitosano son ampliamente utilizados, pero ninguno de ellos representa una estructura química única (figura 1). La diferencia entre quitina y quitosano es conceptual; idealmente, la quitina tendría en su cadena el grupo amido en un 100% y el quitosano el grupo amino en un 100%; pero resulta que el biopolímero tiene ambos grupos en diferentes proporciones. Suponiendo que la suma de los dos grupos en el biopolímero es 100% se ha convenido en utilizar los términos “grado de acetilación” (GA) y “grado de desacetilación” (GD) para identificar, respectivamente, la concentración relativa de grupos amido (o la fracción N-acetilada) y amino. Cuando se realiza la desacetilación de quitina disminuyen los grupos amido y aumentan los grupos amino, obteniéndose el quitosano (figura 2). Sin embargo, si se tiene una muestra de este biopolímero con un 75% de grupos acetilo (fracción N-acetilada) podría nombrarsele: quitina GA 75%, quitosano GD 25%, quitina GD 25%, o quitosano GA 75%.

Una forma práctica de diferenciar entre quitina y quitosano es la solubilidad del biopolímero en una solución diluida de ácido acético; al compuesto soluble se le llama quitosano, lo que se vincula con el porcentaje de grupos amino (Pastor y col., 2004).

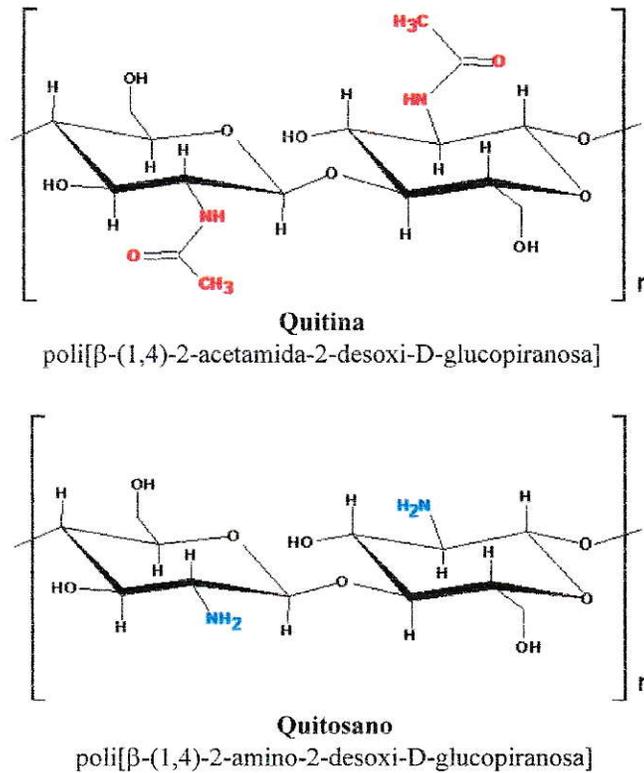


Figura 1 Representación de la estructura “ideal” de quitina y quitosano.

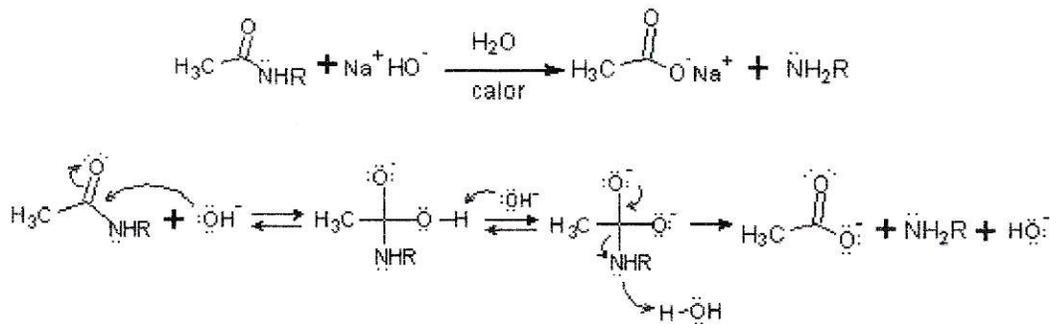


Figura 2 Reacción química de la desacetilación (Solomons, 1999).

En las últimas décadas, se han informado y expuesto avances en la producción, caracterización y aplicaciones de la quitina y sus derivados. En el caso de la quitina, al poseer una solubilidad muy baja en la mayoría de los solventes, se buscan aplicaciones al estado sólido, generalmente a través de procesos de adsorción y formación de

compuestos de coordinación. Por otro lado, el quitosano puede utilizarse en solución ampliando así sus posibilidades de aplicación (Pastor y col., 2004). Estos biopolímeros tienen muchas aplicaciones debido a su versatilidad, biodegradabilidad, biocompatibilidad e hidrofobicidad, además de ser un recurso natural renovable y abundante.

Algunas áreas donde dichos biopolímeros han tenido aplicaciones son: alimentación, medicina, separaciones cromatográficas, agricultura, cosmética, farmacéutica, control ambiental, etc. (Tolaimate y col., 2003). Ha aumentado su uso en estudios enfocados al tratamiento de efluentes, siendo empleados como agentes quelantes de metales, como floculantes, como adsorbentes de colorantes, adsorbentes de aniones metálicos y otros (Rubio & Assenhaimer, 2003).

Para la industrialización de la quitina se usa como materia prima desechos de crustáceos y moluscos; las especies comercialmente importantes son: camarones, cangrejos, langostas, langostinos y calamar.

Las muestras de quitina varían en sus propiedades físicas y químicas dependiendo de la fuente biológica, de la época del año y de los procesos de purificación empleados (Goycolea y col., 2004; Argüelles y col., 2004); en sus matrices la quitina se asocia de diferentes formas con proteínas, sales de calcio (fundamentalmente carbonatos y fosfatos), y pigmentos (Tolaimate y col., 2003; Pastor y col., 2004). La figura 3 muestra la microestructura de la matriz de los crustáceos.

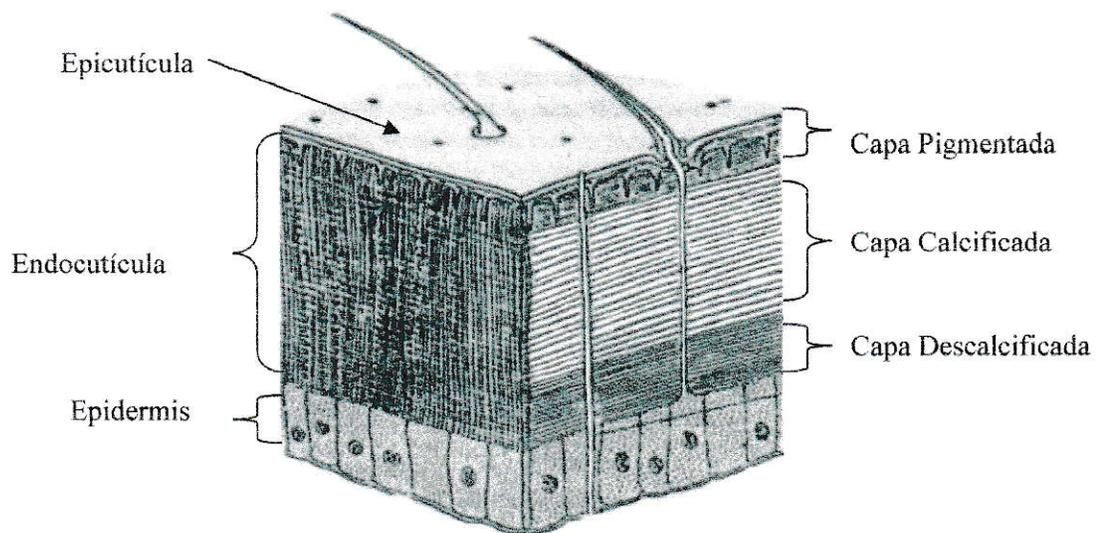
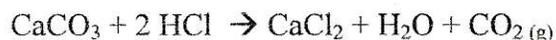


Figura 3 Microestructura de la matriz de los crustáceos (Pastor y col., 2004).

El procedimiento para aislar la quitina, que se describe más adelante, consiste en tres operaciones básicas; el orden de las etapas dependerá de la utilización que se le dará al biopolímero, de la materia prima y de la potencial separación de subproductos comerciales como proteínas y pigmentos (Goycolea y col., 2004).

1.- Eliminación de la materia inorgánica

La eliminación de sales inorgánicas se realiza por tratamiento ácido; se han usado ácidos como: HCl, HNO₃, CH₃COOH, HCOOH, entre otros, pero habitualmente se usan soluciones diluídas de HCl a temperatura ambiente. La concentración del ácido, el volumen, el tiempo de tratamiento y el número de tratamientos varían de acuerdo con la materia prima.



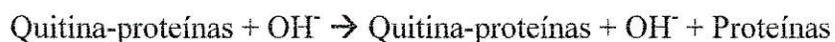
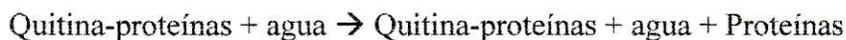
2.- Separación de la proteína

El proceso puede ser químico o enzimático. La desproteínización química del material se obtiene por una combinación de temperatura, volumen y tiempo de contacto de los reactivos. Se puede usar una amplia variedad de reactivos, tales como NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaHSO₃, Na₃PO₄ y Na₂S.

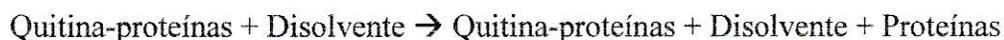
3.- Separación de los pigmentos

Los pigmentos se pueden extraer del exoesqueleto antes de iniciar los procesos con etanol, éter, acetona, cloroformo o aceite; después de la desmineralización con ácidos o con EDTA. También se ha empleado ácido acético caliente para desmineralizar y extraer los pigmentos.

Las proteínas se separan en cada etapa del procedimiento para extraer el biopolímero (al igual que los pigmentos), ya que éstas se asocian de diferentes formas con la quitina; hay proteínas solubles no ligadas, proteínas unidas por enlaces débiles, proteínas unidas por puentes de hidrógeno, proteínas ligadas electrostáticamente y proteínas unidas por enlaces covalentes. Las pseudoecuaciones serían:



Entonces,



1.1.2 Adsorción

El proceso de transferencia de una sustancia (adsorbato) desde una fase hasta la superficie de otra (adsorbente) se denomina adsorción (Argulló y col., 2004). Las operaciones de adsorción exploran la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas se puedan separar de soluciones gaseosas o líquidas (Treybal, 1980), siendo útiles, por ejemplo, en el saneamiento y purificación de efluentes acuosos de las industrias en general (Argulló y col., 2004).

En la adsorción, las sustancias se enlazan mediante algún tipo de fuerza intermolecular, distinguiéndose fenómenos de adsorción físicos y químicos. Algunas de las variables que pueden influir sobre la cantidad de adsorbato que retiene un adsorbente son: la accesibilidad, la naturaleza del adsorbente, su estructura física (porosidad, tamaño de partícula, área superficial), su estructura química (carga iónica), sus grupos funcionales (variedad, densidad), la química del adsorbato (pKa, polaridad, grupos funcionales, masa molar, tamaño) y finalmente, las características de la solución y condiciones experimentales (pH, fuerza iónica, temperatura, concentración de adsorbato, presencia de adsorbatos competitivos, tiempo de contacto) (Argulló y col., 2004; Crini, 2005).

En general, la cantidad de materia adsorbida se determina en función de su concentración a temperatura constante, lo que se conoce con el nombre de isoterma de adsorción (McCabe y col., 2002); mediante la isoterma de adsorción se puede obtener información sobre la capacidad teórica de adsorción y el tipo de adsorción (Moret & Rubio, 2003).

En la práctica, para aplicar la adsorción en diferentes procesos, se utilizan técnicas que incluyen métodos por etapas y de contacto continuo; éstos se aplican en operaciones por lotes, continuas, o semicontinuas. En los métodos de contacto continuo, el fluido y el adsorbente están en contacto, sin separaciones periódicas de las fases; en las operaciones semicontinuas se tiene un fluido móvil y un lecho estacionario de adsorbente (lecho fijo); dicha operación se puede llevar a cabo en columnas (Treybal, 1980). Cuando el efluente pasa a través de la columna se "purifica" en la zona de transferencia de masa (ZTM), donde se produce la adsorción; el movimiento progresivo de esta zona se puede establecer mediante una representación llamada curva de ruptura, la cual muestra la evolución de la concentración de adsorbato en el líquido que abandona la columna (eluido); cuando el adsorbente se satura la concentración de adsorbato aumenta en el eluido (figura 4). La capacidad de adsorción determinada mediante la isoterma de adsorción no puede aplicarse a la operación de contacto continuo; se deben llevar a cabo ensayos bajo las condiciones deseadas (McCabe y col., 2002). Para calcular la capacidad del adsorbente en lecho fijo es necesario conocer algunas variables tales como: la concentración inicial del adsorbato, el peso total del adsorbente contenido en la columna y el volumen eluido (Sağ & Aktay, 2001).

La capacidad de adsorción se puede definir como la relación entre la máxima cantidad de sustancia retenida por una unidad de masa de adsorbente, bajo condiciones específicas (ej.: tiempo de contacto, temperatura, etc.); generalmente, se expresa como el cociente entre miligramos de adsorbato y gramos de adsorbente seco.

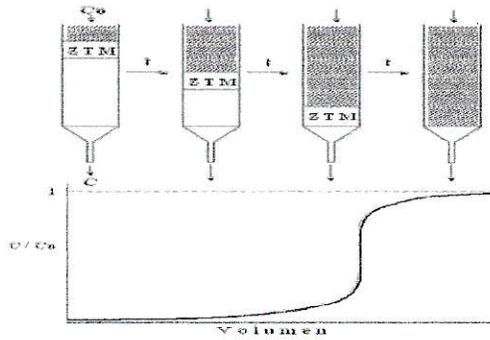


Figura 4 Representación de una curva de ruptura. C_0 = concentración inicial del adsorbato, C = concentración del adsorbato a la salida de la columna; t = tiempo.

Algunos investigadores indican que a menor tamaño de partícula, mayor el área de contacto, lo que favorece la adsorción; otros, que la adsorción sería independiente del tamaño de partícula y que la adsorción ocurriría en la estructura porosa del biopolímero (Argulló y col., 2004).

El primer desafío para utilizar la adsorción es seleccionar entre los adsorbentes disponibles los más prometedores, y luego identificar el mecanismo de adsorción, porque el conocimiento sobre el proceso de adsorción es esencial para elegir la estrategia de desorción. A pesar del gran número de trabajos publicados sobre la remoción de contaminantes sólo unos pocos tratan de obtener un mejor conocimiento del mecanismo de adsorción. En el desarrollo industrial de varios tipos de adsorbentes, la estabilidad del material y la reproducibilidad en las propiedades de adsorción es de suma importancia; es deseable desorber el contaminante adsorbido y regenerar el adsorbente para otro ciclo de aplicación; la regeneración del adsorbente puede ser de mucha importancia en los costos del proceso.

1.1.3 Uso y Contaminación del Agua

Dentro de las clasificaciones para el uso del agua, se entiende por uso consuntivo la utilización de recursos hídricos para el consumo, impidiendo su reutilización o su reintegración al cauce con la calidad previa a su uso. Son los casos de las actividades mineras, industriales, riego agrícola y consumo doméstico, entre otros. En 1996, el sector industrial demandaba el 7,9% de las aguas destinadas al uso consuntivo y la minería, 6,7%. Para el año 2017 se proyecta que el sector industrial demandará 12,2% y la minería con 6,2%; además, la minería se abastece en gran medida de recursos hídricos subterráneos (Matus y col., 2004).

En general, la contaminación de los cuerpos de agua proviene principalmente de (SISS, 2006):

- Las descargas de aguas servidas domésticas de asentamientos urbanos, sin previo tratamiento.
- Las descargas directas de residuos industriales líquidos, cargadas en mayor o menor grado con sustancias minerales, orgánicas, o tóxicas.
- Los arrastres producidos por las lluvias de materias que se encuentran en el suelo, derivadas de actividades mineras, agrícolas, o forestales, que llegan a las masas o corrientes de aguas superficiales y/o subterráneas.

Cuando los recursos hídricos son reducidos, o existe una alta extracción de éstos, hay una mayor vulnerabilidad frente a los procesos de contaminación a pesar de la capacidad de autopurificación. En términos generales, la interacción entre las aguas

superficiales y subterráneas es muy activa, facilitando la transferencia de contaminantes (Salazar, 2003).

Se entiende por efluente, agua residual o residuo líquido, las aguas que son descargadas a un cuerpo de agua (natural o artificial) luego de haber sido utilizadas en un proceso o haber sido producidas por éste. Las diversas industrias están siendo forzadas a reducir la cantidad de contaminantes en los residuos líquidos que producen (Kentish & Stevens, 2001). Los tipos y grados de problemas causados por el agua dependen de su calidad, por esto la elección del procedimiento para tratar el agua se debe realizar considerando qué calidad debe tener el agua para un uso específico (Kurita, 1999).

Para determinar cuándo un curso o cuerpo de agua presenta algún nivel de contaminación, hay que considerar una serie de características de los ecosistemas acuáticos; por ejemplo, el uso que se da a sus aguas, la carga crítica del sistema hídrico (la carga crítica es la cantidad máxima de contaminantes potencialmente dañinos tolerables por un medio sin provocar efectos nocivos significativos); la especificidad (situación geográfica, tiempo, caudal), así como parámetros fisicoquímicos y microbiológicos. Otra forma de evaluar la contaminación sobre el medio acuático es a través de la correlación entre los cambios experimentados en enfermedades o en mortalidad de la biota acuática y los niveles de sustancias nocivas (Matus y col., 2004).

1.1.4 Sulfato

Algunos de los constituyentes iónicos del agua son indispensables para la vida acuática (Mount y col., 1997); en la mayoría de las aguas dulces el sulfato es el segundo o tercer anión en abundancia, siendo excedido sólo por bicarbonato y, en algunos casos, sílice. El sulfato puede incorporarse a organismos como plantas y bacterias, o ser reducido a sulfuro e interactuar con metales, o volatilizarse como sulfuro de hidrógeno (Health Canada, 1994).

La cantidad de sulfato descargado desde fuentes antropogénicas en sistemas acuáticos puede ser significativa; en efecto, fuentes antropogénicas de sulfato pueden justificar entre 20% y 90% del azufre encontrado en algunas aguas superficiales (Davies, 2007). La concentración de sulfato en algunas cuencas de Chile se presenta en la tabla 1.

Entre las actividades económicas que pueden generar sulfato se encuentran: curtidurías, tintorerías industriales, refinerías de petróleo, rellenos sanitarios, cal y yeso, fabricación de cemento y de abonos, fabricación de almidón y sus derivados, fabricación de productos químicos orgánicos e inorgánicos, extracción de minerales sulfurados, fabricación de pulpa de madera, papel y cartón, fabricación de levaduras, agricultura y fundiciones.

Concentraciones altas de sulfato son de particular preocupación para la industria minera, ya que el sulfato es a menudo el mayor contaminante de las descargas mineras y puede ser el principal responsable de su salinidad (Moret & Rubio, 2003; Davies, 2007).

Tabla 1 Valores de sulfato y pH para las cuencas más importantes de Chile, en diferentes puntos de muestreo. Valores para el año 1993 (Salazar, 2003).

Región	Punto de muestreo	pH	SO ₄ ⁻² (mg/L)
I	Lluta en Panamericana	7,4	700
	San José en Auspisar	8,3	177
II	Loa en Yalquinacha	7,8	205
III	Copiapó en Malpaso	7,8	350
	Huasco en Panamericana	7,9	220
IV	Elqui en Algarrobal	7,7	151
	Limarí en Panamericana	8,1	180
	Choapa en Puente Negro	8,1	69
V	Aconcagua en Chacabuquito	7,9	102
RM	Maipo en Cabimbao	7,7	306
VI	Cachapoal en Codao	8	107
VII	Mataquito en Pte. Lautaro	7,7	28
	Maule en Panamericana	7,3	13
VIII	Itata en Nueva Aldea	7,7	2
	Bío Bío en Sta. Juana	7,4	3
IX	Imperial en Carahue	7,2	1
	Toltén en T. Schmidt	7,3	1
X	Calle Calle en B. San Javier	7	1
XI	Coyhaique en T. Verdes	7,4	1
XII	Paine en Est. Paine	7,4	1
	Las Minas en BT Sendos	7,6	73

1.1.4.1 Efecto del sulfato en humanos

Aunque el sulfato inorgánico representa una pequeña fracción del sulfato total en el cuerpo de los humanos y otros animales, es un constituyente necesario; está involucrado en ciertas actividades bioquímicas, incluyendo la producción de mucopolisacaridos, glicolípidos, esteroides, hormonas de la tiroides, hormonas peptídicas (gastrina), oligosacáridos, sulfato de condroitina (principal constituyente del tejido cartilaginoso en el cuerpo; retiene el agua y los nutrientes y permite el paso de otras moléculas a través del cartilago) y en la sulfatación de sustancias químicas exógenas (U.S. EPA, 1999b).

La presencia de sulfato en el agua afecta su calidad organoléptica; sin embargo, la preocupación por el sulfato se debe a la diarrea asociada a la ingestión de agua con altos niveles de sulfato. Los datos disponibles sugieren que las personas se acostumbran rápidamente a la presencia de sulfato en el agua potable, pero dentro de la población hay grupos de mayor riesgo por los efectos laxantes del sulfato (U.S. EPA, 1999a); los bebés, los viajeros y los ancianos son la sub-población de interés dado el potencial riesgo de deshidratación que puede causar la diarrea (U.S. EPA, 1999b). Los bebés pueden experimentar gastroenteritis (inflamación del estómago e intestinos), diarrea y deshidratación, en su primera exposición a un agua con altos niveles de sulfato.

Se han realizado estudios en cerdos, lechones y humanos adultos sobre la asociación entre la ingestión de sulfato y la subsiguiente diarrea; para humanos no se encontró una asociación dosis-respuesta significativa entre la ingestión de sulfato en agua e informes de diarrea (Heizer y col., 1997; U.S. EPA, 1999a). Estudios sobre la

toxicidad de sulfato en animales han encontrado una DL_{50} de $MgSO_4$ de 6 g/kg (exposición oral) y 1,2 g/kg (exposición intravenosa); hay pocos datos sobre los efectos crónicos de la exposición a altas dosis de este compuesto y tampoco se ha estudiado su potencial como cancerígeno en altas dosis (U.S. EPA, 1999b); la dosis letal para humanos como sulfato de cinc o de potasio sería de 45 g/kg (Health Canada, 1994)

De acuerdo a U.S. EPA, (1999b) una diarrea es causada por: 1. la falta de capacidad para absorber fluidos o electrolitos; 2. la presencia de agentes osmóticamente activos en el lumen intestinal; 3. la disminución en el tiempo de contacto en el intestino; 4. las toxinas de bacterias que estimulan la secreción de agua en el lumen intestinal.

Los potenciales efectos adversos de la ingestión de altas concentraciones de sulfato incluyen (U.S. EPA, 1999b): 1. diarrea; 2. alteraciones en la sulfatación (ej.: metabolismo de hormonas y ácidos biliares); 3. cambios en el metabolismo de Ca y Mg que incrementan la excreción urinaria.

A pesar de todo lo anterior, los datos científicos existentes no permiten identificar el nivel de sulfato en agua que causaría efectos adversos en la salud humana; no obstante, una concentración de sulfato de hasta 500 mg/L parece ser un nivel seguro en adultos sanos. Hay que aclarar que un efecto laxativo puede ser beneficioso, pero una diarrea constante puede causar problemas (U.S. EPA, 1999b).

1.1.4.2 Efectos del sulfato en otros organismos

En la industria de producción de ganado hay preocupación sobre la potencial disminución de la productividad con altos niveles de sulfato en el agua (Viraraghavan y

col., 2003). Un aumento en la ingestión de sulfato es probablemente un factor causante de ciertos problemas respiratorios (Bódalo y col., 2004) y de polioencefalomalacia (necrosis corticocerebral) en animales rumiantes (Gould, 1998; Bódalo y col., 2004).

Cambios inducidos antropogénicamente en la entrada de azufre podrían, con el tiempo, alterar el ciclo del fósforo en sistemas acuáticos. Se sabe que el fósforo es un nutriente que limita la abundancia y productividad de las algas en la mayoría de las aguas dulces, y alteraciones en la cantidad de fósforo capturado por los sedimentos de los lagos podría también indirectamente afectar la abundancia de algas y la productividad. Jefferson (1989), modificó la concentración de H^+ y SO_4^{-2} en el hipolimnion anóxico de un lago, y sugirió que el aumento en la liberación de fósforo fue debido a la alcalinidad neta (alcalinización) ganada desde la reducción de sulfato y no por la adición de ácido; por lo tanto, los lagos pueden ser indirectamente “fertilizados” por la adición de sulfato.

Caraco y col. (1989) indican que el sulfato puede influir en la capacidad de los sedimentos para capturar fósforo independientemente de si las aguas son óxicas o anóxicas, lo que explicaría porqué la producción primaria en sistemas de agua dulce (con relativamente bajas concentraciones de sulfato) tiende a ser limitada por el P, mientras que en muchos sistemas salinos (con altas concentraciones de sulfato) la producción es a menudo P suficiente.

Otro sistema que podría verse afectado por el aumento de sulfato son los humedales. Los humedales al recibir aguas superficiales y subterráneas con grandes cantidades de azufre, derivado de la contaminación con sulfato, incrementarían su sensibilidad a la desecación (uno de los principales problemas para la conservación de

humedales); además, se puede inducir una eutroficación al movilizar fosfato, amonio y potasio (Lamers y col., 1998a; Lamers y col., 1998b).

Van der Welle y col. (2007), señalan que el incremento de sulfato en humedales de agua dulce puede causar serios problemas. Bajo condiciones de anegamiento el sulfato se reduciría a sulfuro, el cual puede ser altamente tóxico para las plantas; además, el sulfuro puede unirse al hierro, lo que causaría deficiencia de hierro en plantas acuáticas y también podría ocasionar una movilización del fósforo. Las interacciones biogeoquímicas entre hierro y sulfato pueden influenciar la composición de las especies de plantas en humedales de agua dulce, debido a efectos fitotóxicos de hierro y sulfuro que pueden disminuir el crecimiento de especies de plantas específicas, e indirectamente pueden estimular el crecimiento de otras especies más tolerantes; sin embargo, cuando las concentraciones de hierro y sulfuro están en equilibrio no causarían efectos fitotóxicos. Otro aspecto importante del incremento en la concentración de sulfato es el aumento de la descomposición, lo que conduciría a una movilización adicional de los metales unidos orgánicamente en el sedimento de la turba, lo que puede ser potencialmente peligroso para todo el sistema trófico.

Los efectos de un aumento en el suministro de sulfato, en gran parte dependen de la disponibilidad de sustratos orgánicos para los organismos reductores de sulfato; por lo tanto, la sensibilidad a la contaminación de sulfato puede variar, y además la presencia de otros aceptores de electrones tiene una influencia sobre la tasa de reducción de sulfato (Lamers y col., 1998b). Algunos aceptores de electrones comunes en procesos anaeróbicos son: oxígeno, nitrato, hierro (III) y sulfato (Burgin & Hamilton, 2007).

Un aumento en la dureza del agua ha mostrado reducir la toxicidad de algunas sustancias en organismos acuáticos; varios estudios demuestran la reducción de la toxicidad de metales en aguas con altos valores de dureza (debida en mayor parte al calcio). Davies (2007), muestra que el sulfato afecta al desarrollo de una especie de musgo acuático y propone que la toxicidad de sulfato se relaciona con la creación de un desequilibrio osmótico insostenible entre la planta y su ambiente circundante, en el que también intervendrían otros iones. Además, demuestra que un aumento en la dureza del agua disminuye los efectos adversos en el desarrollo del musgo.

Normalmente, parámetros como la conductividad, sólidos totales disueltos, o salinidad se usan para estimar la concentración de iones comunes en agua dulce. No obstante, hay que tener en cuenta que dichos parámetros no pueden predecir la toxicidad, porque ésta depende de la composición iónica específica y del organismo afectado (Mount y col., 1997).

1.1.5 Minería y Fundiciones

La mayor parte de la minería metálica en Chile procesa elementos calcófilos (con una gran afinidad por el azufre). La tabla 2 muestra que las empresas que refinan Cu a partir de minerales sulfurados han debido incorporar procesos para el tratamiento de los gases emitidos, existiendo una vinculación directa entre la minería del cobre y la producción de ácido sulfúrico.

Tabla 2 Minerales de interés en Chile. Información para Cu, Mo, Au, Ag, Pb y Zn (SERNAGEOMIN-INE, 2006).

Elemento	Minerales de interés	Regiones de extracción	Productos elaborados o uso *
Cu	calcopirita: CuFeS_2	I, II, III, IV, V, VI, RM	cátodo, concentrado, refinado a fuego
	cuprita: Cu_2O		
	malaquita: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$		
Mo	molibdenita: MoS	I, II, III, IV, V, VI, RM	concentrado, óxido
Au	forma metálica, aleado con Ag y metales del grupo de Pt	II, III, IV, V, XI, RM	oro metálico, metal doré, concentrado
Ag	argentita: Ag_2S	II, III, IV, V, VI, XI, RM	concentrado, metal doré
	galena: PbS		
Pb	creusita: $\text{Pb(CO}_3\text{)}$	XI, RM	<i>electrónica, cables, tuberías, aleaciones*</i>
	anglesita: PbSO_4		
Zn	blenda o escalerita: ZnS	XI, RM	<i>aleaciones, recubrimientos*</i>
	calamina o hemimorfita: $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	zincita: ZnO		
	smithsonita: ZnCO_3		

El procesamiento de los minerales extraídos depende de su naturaleza; en el caso del Cu se puede distinguir entre el proceso para un mineral oxidado y para uno sulfurado (figura 5).

Los productos de Cu que en alguna etapa han pasado por fundición son: cobre blister, cobre refinado a fuego (o cobre anódico) y cobre electrorefinado (ER). La tabla 3 señala las principales fundiciones de Chile.

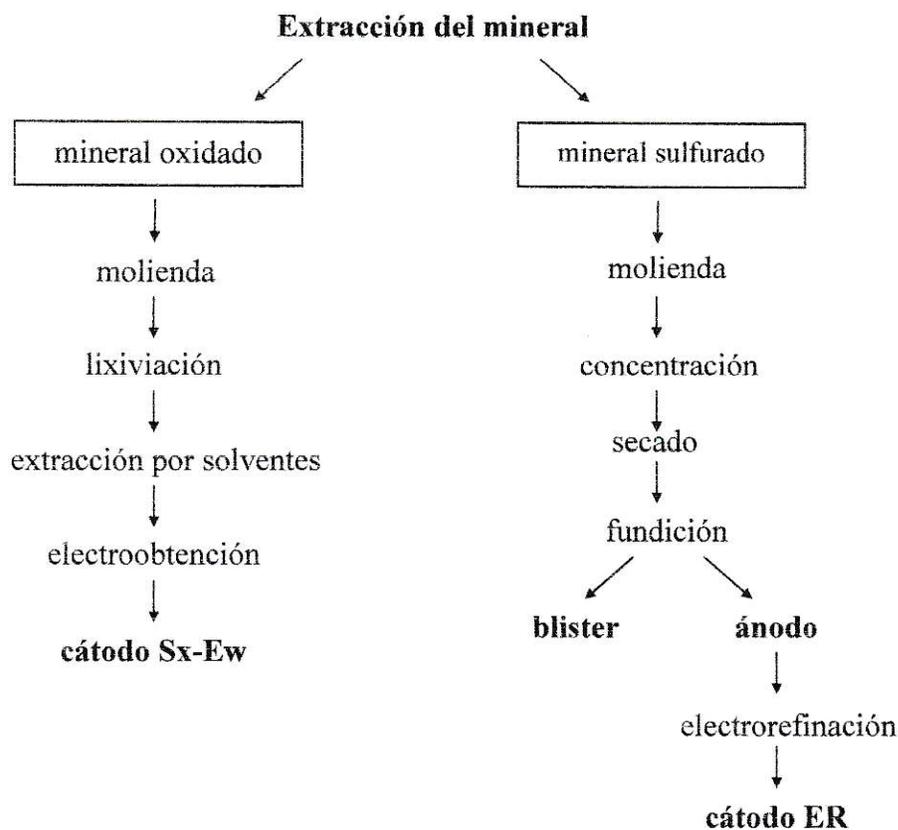


Figura 5 Esquema simplificado de un proceso para extraer Cu desde minerales oxidados y sulfurados.

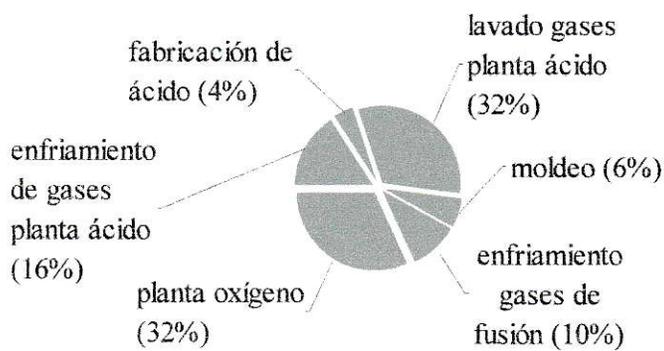


Figura 6 Porcentaje de utilización de agua en distintas operaciones de una fundición de cobre, considerando un consumo de agua de 11 m³/t de blister (Lagos, 1997).

Tabla 3 Principales fundiciones en Chile (Pérez, 2007).

Región	Fundición	Empresa
I	Sagasca	Haldeman
II	Altonorte	Xstrata
II	Chuquicamata	CODELCO
III	Potrerillos	CODELCO
III	Hernán Videla Lira (Paipote)	ENAMI
V	Chagres	Anglo American
V	Ventanas	CODELCO
VI	Caletones	CODELCO
RM	<i>Planta molibdeno</i>	MOLYMET

En las fundiciones, el consumo de agua varía entre los diferentes procesos (figura 6) (Lagos, 1997).

La fusión de minerales sulfurados produce gases con contaminantes como: SO₂, As, Hg y Se. Se puede disminuir la emisión de dióxido de azufre y otros contaminantes, con una planta para producir ácido sulfúrico; esta planta de ácido consta generalmente de cinco etapas (INDEC, 2007):

1. Limpieza de gases y enfriamiento para reducir temperatura del gas y extraer el polvo arrastrado. Consta de dos etapas: la limpieza seca, para eliminar una fracción de polvo y sólidos arrastrados por los gases y la limpieza húmeda que

retira todo el polvo, As, Hg, Se y halógenos (Cl y F). Una parte de las disoluciones de ácido empleadas en estas etapas se recirculan.

2. Secado de los gases. Se trata de disminuir la humedad del gas para que llegue seco a la etapa de conversión.
3. Conversión de SO_2 a SO_3 , que se realiza en presencia de oxígeno y un catalizador (ej.: pentóxido de vanadio), en condiciones de temperatura favorable.
4. Absorción del SO_3 , etapa en que el SO_3 se pone en contacto con ácido sulfúrico, en condiciones adecuadas, para que sea absorbido, produciendo más ácido. En esta etapa se eliminan a la atmósfera los gases limpios y libres de SO_2 .
5. Tratamiento de efluentes o líquidos de descarte. Los residuos generados se deben tratar para descargarse, o disponerse, cumpliendo la normativa vigente.

En Chile, la producción total de ácido sulfúrico va en aumento. Regionalmente la cantidad de ácido sulfúrico producido desciende en el siguiente orden: II, III, VI, V, I y RM (anexo D). El ácido sulfúrico es relevante debido a su importancia para el desarrollo actual y futuro de la minería del cobre en Chile, éste se utiliza para extraer (lixiviar) en forma selectiva algunos elementos como Cu, Ni, Fe y como electrólito conductor en las celdas para la refinación electroquímica del cobre. Se estima que por cada tonelada de cobre procesada en una fundición se genera entre 2,9 a 3,0 toneladas de ácido sulfúrico, mientras que se requiere un promedio de 3,1 toneladas de ácido sulfúrico para obtener una tonelada de cobre Sx-Ew; Chile a nivel mundial es el mayor productor cátodos Sx-Ew (Pérez, 2007) y se encuentra entre los 3 mayores productores de cobre en fundición; por lo tanto, también es un gran productor de residuos.

Un ejemplo de la magnitud de los residuos líquidos que se producen en una fundición y refinación se presenta en la tabla 4.

Tabla 4 Caudal de residuos líquidos generados en una fundición y refinaria (CODELCO, 2004).

Efluente	Tipo de carga	Caudal (m ³ /día)	
		medio	máximo
planta de ácido	continua	99	237
planta de tratamiento de electrólito	discontinua	84	158
planta de metales nobles	discontinua	35	59
agua lavado cátodos	discontinua	20	25
agua enfriamiento planta ácido	continua	592	592
agua enfriamiento central térmica	continua	247	247
aguas servidas	continua	325	395
	Total	1.402	1.713

Los tres primeros residuos líquidos de la tabla se producen en las plantas químicas de proceso y poseen mayor concentración de contaminantes metálicos; las aguas restantes tienen un significativo nivel de sales y en el caso de aguas servidas, un alto contenido de material orgánico.

1.1.6 Tratamiento de Residuos Líquidos

Las investigaciones, y las tecnologías existentes y las emergentes, en el campo de tratamiento de efluentes líquidos están orientadas en los siguientes temas (Rubio, 2006):

- Control de emisiones radioactivas
- Control de productos corrosivos y recirculación de aguas
- Drenaje ácido de minas
- Remoción de iones y metales pesados
- Remoción de microorganismos
- Remoción-recuperación de elementos económicamente valiosos
- Remoción-tratamiento de lodos y materiales suspendidos
- Separación de aceites, recuperación de sustancias orgánicas

Para el tratamiento de los residuos líquidos a veces es factible aprovechar la capacidad de dilución y autopurificación de los cuerpos de agua receptores (Montoya, 1991); en otras ocasiones, los efluentes se pueden depositar sin tratarlos, para lo cual se requiere tranques de disposición de residuos. El objetivo básico de estos tranques es la sedimentación de los sólidos suspendidos y, por tanto, éste debe tener suficiente área superficial, elevado tiempo de retención y ausencia de turbulencia. Lo habitual en el sector minero-metalúrgico es usar tranques de relave (Rubio, 2006).

No existe una regla para solucionar los problemas de los residuos líquidos; los procesos de tratamiento de aguas deben intentar ser económicamente factibles, simples y eficientes, considerando el hecho de que su costo es siempre considerado extra en la

producción (Rubio, 2006). La elección de un método de tratamiento se basa en la eficiencia, las características del residuo y el caudal a procesar (Montoya, 1991; Argulló y col., 2004).

1.1.7 Eliminación de Sulfato en Agua

Las distintas fases de los procesos de tratamiento tienden a eliminar aquellas sustancias que provocan inconvenientes (Fernández, 1966). El ión sulfato es uno de los principales contribuyentes al aumento de la conductividad de efluentes, siendo éste un parámetro de control relacionado con la salinidad y sólidos totales disueltos.

La presencia de sulfato en el agua que se utiliza en procesos industriales ocasiona diversos problemas. Por ejemplo: disminuye el efecto de agentes anticorrosivos, acelera la corrosión del acero semiduro (*carbon steel*) en presencia de oxígeno, afecta el intercambio de calor en las tuberías, porque se puede depositar en la superficie, que es el caso del sulfato de calcio (sarro). El sarro puede obstruir las tuberías, disminuir la conductividad térmica y provocar sobrecalentamiento de ella, afectando su fuerza mecánica con eventual ruptura de la tubería (Kurita, 1999).

La legislación chilena establece un máximo en la concentración de sulfato en Riles descargados a cuerpos de agua que va de 250 a 2.000 mg/L (anexo B).

La eliminación eficiente de iones sulfato desde aguas residuales es un problema complejo debido a la alta solubilidad y estabilidad en disoluciones; los tratamientos que se pueden aplicar para su disminución se clasifican como: adsorción, osmosis inversa,

intercambio iónico, precipitación, evaporación-cristalización y biotecnología (Rubio, 2006), como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5 Ventajas y desventajas de algunos tratamientos para eliminar sulfato desde el agua.

Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación	· Simplicidad de operación	· La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento
	· Gran nivel de remoción para concentración alta ^D · Bajo costo de operación	· No es selectivo · Proceso eficiente hasta ciertos valores de la concentración remanente ^D
Intercambio iónico	· Es posible la eliminación hasta bajas concentraciones ^C	· Generación de lodos ^D · La posible competencia con otros elementos o compuestos presentes en la solución disminuye su rendimiento ^C
	· Presentan cierta selectividad ^{A, B}	· Las resinas no son muy tolerantes al cambio de pH ^{B, C}
	· Potencial recuperación del adsorbato ^C	· Los materiales orgánicos pueden "envenenar" la resina ^C
	· La resina puede ser regenerada ^{A, B}	· Es necesario eliminar antes los materiales en suspensión ^{B, C}
		· El costo de la resina puede ser alto ^D
		· Iones de igual carga quedarán en la solución ^{A, D}

Continuación de la tabla 5.

Método	Ventajas	Desventajas
Osmosis inversa ^C	<ul style="list-style-type: none"> · Remoción altamente efectiva · Es un proceso fácil de automatizar 	<ul style="list-style-type: none"> · Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH · Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas · Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento (20-100 atmósferas) · Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturar la membrana · Alto costo por reemplazar la membrana · No pueden tratarse soluciones que contengan sólidos no disueltos, porque dañarían la membrana^D
Adsorción ^C	<ul style="list-style-type: none"> · Efectivo a bajas concentraciones · Fácil de operar · Presenta cierta selectividad · Potencial recuperación del adsorbato · El adsorbente puede ser regenerado 	<ul style="list-style-type: none"> · El costo del adsorbente y su regeneración pueden ser altos · La posible competencia con otros elementos o compuestos presentes en la solución disminuye su rendimiento · Con el aumento de la temperatura puede producirse desorción · La capacidad de adsorción depende del pH · Es necesario eliminar antes los materiales en suspensión

^A DeSilva F., 1999; ^B Crini, 2005; ^C Reyes y col., 2006; ^D Rubio, 2006.

Para remover diversos contaminantes desde aguas residuales se utiliza con mayor frecuencia el proceso de adsorción; sin embargo, el proceso más utilizado para eliminar

sulfato es el de precipitación, pero la eficiencia de remoción es muy baja (Rubio & Assenhaimer, 2003).

Se han evaluado muchas aproximaciones para cambiar el uso de adsorbentes poliméricos sintéticos por materiales adsorbentes naturales, entre ellos la quitina y sus derivados debido a su estructura, estabilidad química y selectividad por determinados compuestos, entre otras características (Crini, 2005). Toda la materia prima usada en la fabricación de polímeros sintéticos proviene del petróleo, una fuente no renovable, de ahí la necesidad de desarrollar materiales útiles desde fuentes renovables. En este contexto, los residuos sólidos de origen biológico son una alternativa atractiva (Manahan, 2001).

El abatimiento de iones sulfato es posible mediante la adsorción con quitina; emplear residuos quitinosos para el tratamiento de efluentes líquidos, principalmente como materiales adsorbentes alternativos, es muchas veces ventajoso, pues además de remover contaminantes, reduciría el impacto ambiental causado por la disposición del residuo (Moret & Rubio, 2003). Para el uso industrial de la quitina es necesario poder aplicarla en un sistema de procesamiento continuo y el uso de un sistema de columna es una aproximación factible (Argulló y col., 2004).

1.1.8 Disponibilidad de Residuos Quitinosos

Por desembarque total se entiende toda la pesca desembarcada en el país, región o puerto, e incluye desembarque industrial, artesanal, cosechas de centros de acuicultura, recolección en playa y capturas de barcos fábrica.

Las especies de crustáceos con mayor desembarque en Chile son: camarón nailon (*Heterocarpus reedi*), centolla (*Lithodes santolla*), centellón (*Paralomis granulosa*), jaiba marmola (*Cancer edwardsi*), langostino amarillo (*Cervimunida johni*) y langostino colorado (*Pleuroncodes monodon*). La pesca artesanal e industrial contribuye en diferentes proporciones al desembarque anual de crustáceos (anexo C).

Los crustáceos capturados se utilizan en la elaboración de productos congelados, conservas, frescos-enfriados, y cocidos. La producción de congelados para camarón nailon es mayor en las regiones IV y V; para langostino amarillo y langostino colorado en la IV Región; para centolla y centellón en la XII Región; y para jaiba marmola en las regiones X y XI. La tabla 6 muestra, para el período 1998-2004, que es probable contar con mayores desechos de camarón nailon en Coquimbo y Quintero, de langostino amarillo y colorado en Coquimbo, de jaiba marmola en Quellón, de centolla en Punta Arenas y de centellón en Puerto Williams y Punta Arenas. Sólo en las regiones IV, V y XI se ha informado el uso de desechos de crustáceos para la elaboración de harina; podría suponerse entonces que en las otras regiones al residuo no le dan utilidad y simplemente se dispone en algún lugar. Dentro de los productos de harina de crustáceos que existen en el mercado mundial, se han exportado desde Chile seis tipos entre 1998 y 2007 (anexo C).

Tabla 6 Máximo ideal de desechos en la producción de congelados (materia prima menos producción) en algunas ciudades de Chile, para el período 1998-2004.

Crustáceo		Máximo ideal de desechos (ton)						
Región	Ciudad *	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
camarón nailon								
IV	Coquimbo	2.545	3.021	2.041	1.995	1.853	1.298	1.437

V	Quintero	2.245	2.108	1.423	1.258	1.023	878	0

	Valparaíso	838	532	170	49	0	1	0
langostino amarillo								
IV	Coquimbo	5.210	3.589	2.987	1.449	629	1.361	1.428
langostino colorado								
IV	Coquimbo	1.969	1.897	2.788	1.175	1.538	935	680
jaiba marmola								
X	Ancud	610	664	594	648	1.470	878	969

	Quellón	1.747	1.536	2.180	2.991	2.264	2.765	3.073
XI	Aysén	321	1.564	1.476	1.221	710	624	488
centolla								
	Puerto Natales	161	111	90	119	102	85	97
XII	Puerto Williams	3	142	90	172	126	102	263

	Punta Arenas	404	337	638	702	695	1.040	735
centollón								
XII	Puerto Williams	472	112	900	2.361	1.770	1.088	1.628

	Punta Arenas	495	871	2.394	2.774	1.710	1.074	1.167

* Ciudad se refiere al lugar donde se encuentra la oficina de SERNAPESCA, que recibió la información (SERNAPESCA 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003 y 2004).

1.2 Hipótesis y Objetivos

1.2.1 Hipótesis

Puesto que la capacidad de adsorción de una sustancia se debe a los grupos funcionales presentes, tanto el quitosano como la quitina podrían ser una opción para utilizarlos como adsorbente de sulfato en residuos líquidos minero-metalúrgicos, ya que poseen grupos amino y amido que pueden protonarse permitiendo adsorber este anión.

1.2.2 Objetivo General

Evaluar la capacidad de la quitina-quitosano como adsorbente de sulfato para reducir su concentración en un residuo líquido de fundición, a fin de ajustarse a la normativa vigente.

1.2.2.1 Objetivos Específicos

Extraer quitina y desacetilarla para obtener el adsorbente de sulfato.

Determinar, con experimentos de adsorción en forma discontinua (batch), el procedimiento a seguir en la obtención del adsorbente para las pruebas en columna.

Determinar la capacidad de adsorción de sulfato que posee el adsorbente con un método de contacto continuo en operación semicontinua (columna).

Analizar los resultados en función de las Normas de Emisión de residuos líquidos a cuerpos de aguas.

II MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Equipos

- Espectrómetro de Masa con Plasma acoplado Inductivamente, VG PlasmaQuad, Fisons Instrumets.
- Horno de Microondas Milestone, mls 1200 mega High Performance Microwave Digestion Unit, EM-45/A Exhaust Module, mega 240 Controller.
- Smart 2 Colorimeter, LaMotte
- Agitador magnético, Hanna Instrument, HI 190M
- Agitador mecánico, Heidolph, EZR 2051
- Agitador orbital o sheaker, Vision, Green SSeriker
- Balanza analítica ($\pm 0,1$ mg), BOECO GERMANY, BPB31
- Balanza analítica ($\pm 0,1$ mg),, Precisa 125 A
- Balanza granataria ($\pm 0,1$ g),, BOECO GERMANY, BPB62
- Bomba peristáltica, Masterflex L/S, 7518-00
- Manto calefactor, Electrothermal
- Medidor de conductividad ($\pm 0,01$ mS/cm), WTW, LF 539
- Medidor de pH ($\pm 0,01$), Thermo Scientific, Orion 4 Star Benchtop
- Placa calefactora-agitador, Stuart SB162, y VELP scientifica Arex 2
- USA Standard Test Sieve ASTM E-11 Specification, N° 10, 14, 18, 30, 60 y 70, W.S. Tyler.

2.2 Reactivos

- Agua desionizada (Milli-Q) 18,2 M Ω /cm
- HCl (37% p/p), HNO₃ (69% p/p), HF (40% p/p), H₂O₂ (30% p/p), NaOH; p.a., Merck.
- HCl (37%), NaOH, Ca(OH)₂, grado técnico
- Cabezas (cefalotórax) de camarón nailon (*Hetrocarpus reedi*)
- Residuo líquido de fundición

2.3 Materiales de Laboratorio Químico

- Botellas de polietileno de alta densidad
- Embudos Büchner
- Filtro de membrana, Advantec MFS Inc., poro 0,45 μ m
- Micropipeta y pipetas totales o aforadas, Hirschmann EM techcolor
- Materiales de vidrio
- Papel filtro, Advantec MFS Inc., grado N° 235 (poro < 3 μ m)
- Picnómetro, Brand
- Termómetro, Brand

2.4 Procedimiento Experimental

2.4.1 Obtención de Adsorbente

Las cabezas (cefalotórax) del camarón nailon se muelen, lavan y se procede de acuerdo a lo indicado en la figura 7, en una adaptación de las metodologías de extracción informadas en bibliografía (Moret & Rubio, 2003; Tolaimate y col, 2003; Aye y Stevens, 2004). Estos procedimientos se diferencian en la concentración de los reactivos, en la relación peso de desecho - volumen de reactivo (p/v), en el tiempo de reacción y la temperatura.

La desmineralización se realiza a temperatura ambiente, para A y C en una etapa, B en dos etapas de 15 minutos y una de 1 hora. La desproteización A y C se realizan en una etapa, B en tres etapas de 1 hora; en este punto de los procedimientos se obtiene la quitina, la cual se desacetila para obtener el adsorbente. Se usan dos procesos de desacetilación, con el 1 el producto sigue siendo quitina y con el 2 se obtiene quitosano (se diferencian por su solubilidad en ácido acético diluido), sólo al procedimiento B se aplican ambos.

En la última etapa, hay que lavar el adsorbente hasta que el agua del lavado alcance un pH cercano a 7 y secarlo para su uso posterior.

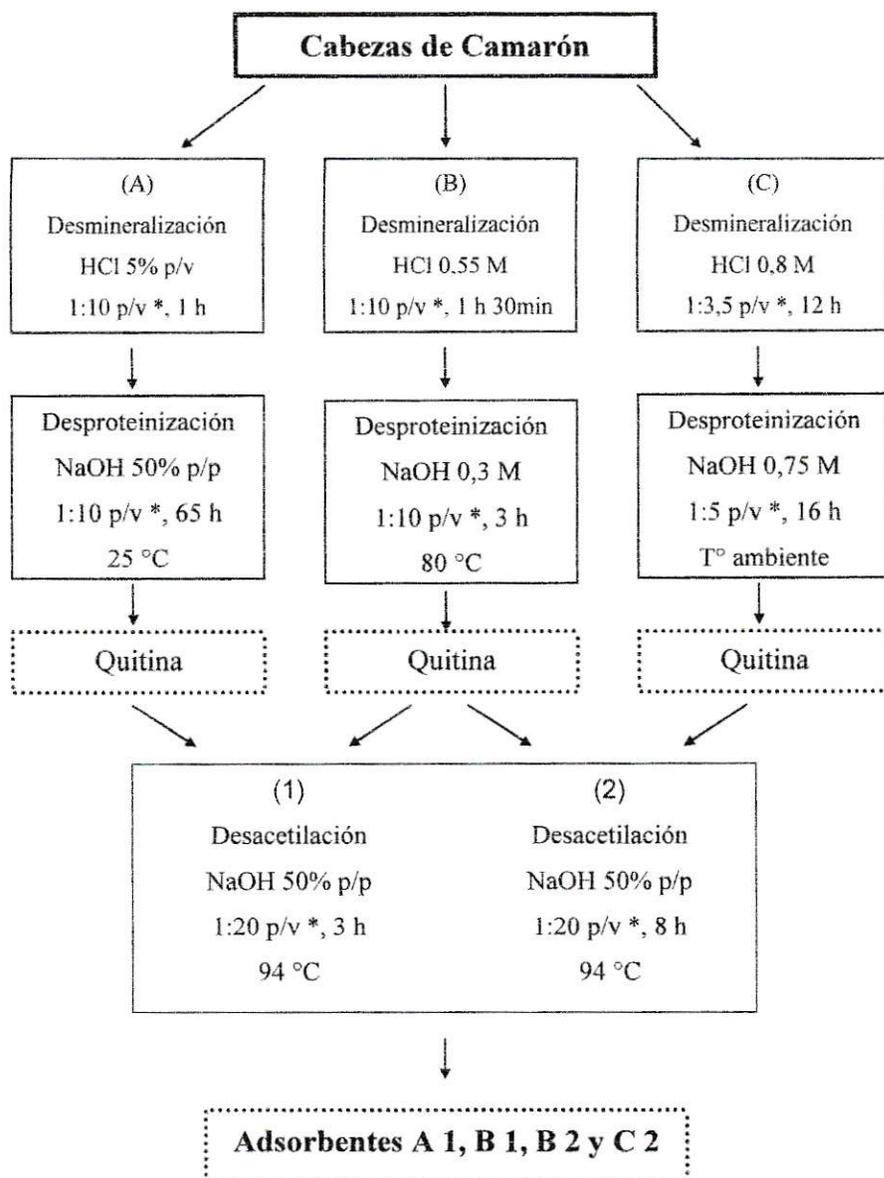


Figura 7 Comparación entre los procesos A, B y C para la obtención de los respectivos adsorbentes. Cada etapa incluye lavados para remover los materiales solubles, proteínas, sales minerales y reactivo no utilizado. * p/v (g/mL).

2.4.2 Experimentos de Adsorción Discontinua (Batch)

Se ajusta el pH del Ril utilizando una solución de hidróxido de calcio 18% p/p hasta obtener pH~2 y luego hasta alcanzar pH~4; una vez obtenido el pH deseado la solución se filtra (con vacío) usando un papel filtro de poro menor a 3 μm y se comprueba el pH. Se obtiene un Ril parcialmente tratado (RPT), según se indica en la figura 8. En todos los experimentos el pH se determina con el pH-metro.

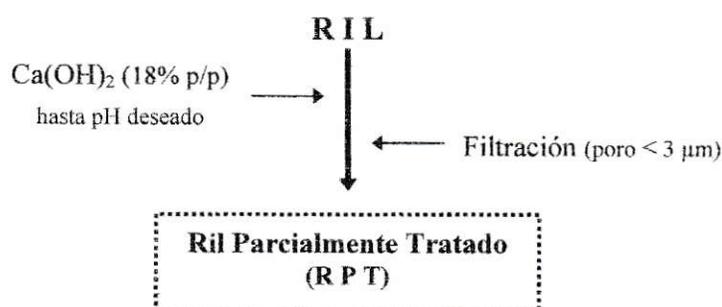


Figura 8 Esquema de los pasos seguidos para obtener el Ril parcialmente tratado.

En un envase plástico, limpio y seco, se agrega adsorbente y RPT, con una relación 1:100 (g/mL); los envases se tapan e introducen en un agitador orbital a temperatura ambiente durante 60 minutos con 250 rpm. Para cada adsorbente obtenido se realizan pruebas de adsorción por duplicado, incluyendo los blancos. La concentración de sulfato se determina en el sobrenadante (el adsorbente es separado por gravedad) con un método turbidimétrico usando un equipo LaMotte.

En el método turbidimétrico el ión sulfato se precipita en un medio de ácido con cloruro de bario formando una suspensión de BaSO_4 ; se cuantifica midiendo la absorbancia luminosa de la suspensión. Parte de las interferencias de color o de materia

suspendida, se eliminan por filtración. Interferirá también un exceso de sílice superior a 500 mg/L o una gran cantidad de materia orgánica.

El método para determinar sulfato requiere una muestra de 10 mL, el rango va entre 0 y 100 mg/L, y el límite de cuantificación es 1mg/L. Para evaluar la precisión se preparó una solución de sulfato de sodio de 1.400 y otra de 500 mg/L, estas soluciones se diluyeron, respectivamente, 100 y 10 veces antes de determinar sulfato; se efectuaron 5 mediciones obteniendo una desviación estándar de 114 mg/L para la concentración mayor y de 21 mg/L para la menor.

Para evaluar la adsorción y desorción de elementos, se realizó un análisis IPC-MS, para lo cual, finalizando un experimento Batch a pH 4, el adsorbente se secó y dividió en tres porciones a digerir: una se deja como blanco, otra se pone en contacto con una solución ácida y la tercera con una solución básica; luego las dos últimas porciones se vuelven a secar.

La digestión de aproximadamente 100 mg de muestra (peso seco) con 6 mL de HNO₃ (69% p/p), 2 mL de H₂O₂ (30% p/p) y 500 µL de HF (40% p/p) se realizó, por duplicado, en el horno de microondas de acuerdo a un programa propuesto por la USEPA (EPA METHOD 3052), según se muestra en la tabla 7.

Después de la digestión, los envases utilizados se enfriaron en un baño de agua alrededor de 30 minutos; la solución se evaporó hasta semi-sequedad en una plancha calefactora a una temperatura cercana a 80 °C; se transfirió la muestra cuantitativamente a un matraz aforado de 5 mL con agua desionizada. El “extracto ácido” se trasvasió a

una botella de polietileno y se envió a cuantificación de elementos mediante Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

Tabla 7 Programación utilizada para la digestión de adsorbente en el horno microondas.

Tiempo (min)	Potencia (W)
2	250
2	0
6	250
5	400
5	600

Para la determinación de la capacidad de adsorción (q) de elementos, mediante la digestión del adsorbente, se usó la siguiente ecuación:

$$q = (A - B) \times V / m \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

A = concentración del elemento en la muestra (adsorbente digerido), mg/L

B = concentración del elemento en el blanco, mg/L

V = volumen final de la digestión, L

m = masa de adsorbente seco digerido, g

2.4.3 Experimentos de Adsorción Continua (columna)

Primero el Ril se llevó a pH~10 utilizando una solución de hidróxido de calcio 18% p/p, luego la solución se filtró (con vacío) usando un papel filtro de poro < 3 μm y se bajó el pH con ácido clorhídrico hasta el valor deseado (pH~2 y pH~3); finalmente, se

pasó la disolución por un filtro de membrana de poro 0,45 μm y se comprobó el pH. El esquema del procedimiento se muestra en la figura 9.

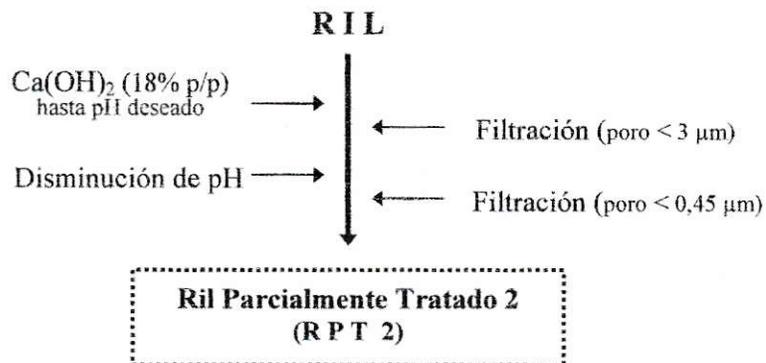


Figura 9 Esquema de los pasos seguidos para obtener el Ril parcialmente tratado 2.

En los experimentos de adsorción continua se hizo pasar el RPT 2 a través de una columna de vidrio, rellena con el adsorbente, a un caudal fijo a contracorriente, utilizando una bomba peristáltica; el RPT 2 se mantuvo en un vaso de precipitado con agitación usando un agitador magnético, como se muestra en la figura 10. La concentración de sulfato se midió a la salida de la columna (eluido), con el método señalado en las pruebas Batch.

III RESULTADOS

La composición de los Riles no es homogénea en el tiempo, por lo tanto, las muestras que se toman en diferentes períodos tienen variaciones, a veces importantes, en la concentración de contaminantes.

La concentración inicial de sulfato en el Ril de fundición es muy elevada (sobre 22 g/L) y el pH ácido (<1). Al agregar hidróxido de calcio la concentración de sulfato disminuye a través de procesos de precipitación y co-precipitación (tabla 8); además, disminuye la concentración de elementos como: Al, Fe, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Hg y Pb (Comunicación privada, Fundación Chile, 2007).

Tabla 8 Variación en la concentración de sulfato en Ril de fundición usando hidróxido de calcio para aumentar el pH.

SO_4^{-2} (mg/L)	pH									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gravimetría*	21.965	8.705	7.040	7.370	7.155	5.450	2.035	2.755	1.985	-
Turbidimetría	-	4.500	-	3.000	-	-	-	-	-	2.000

* (Fundación Chile, 2007).

3.1 Experimentos de adsorción discontinua

Para determinar la metodología para la obtención del adsorbente para las pruebas en columna, se comparó la capacidad de adsorción de sulfato mediante pruebas de adsorción discontinua (batch), cuyos resultados se muestran en la tabla 9. El anexo A explica como se obtiene la capacidad de adsorción de sulfato (q) en pruebas batch.

Tabla 9 Capacidad de adsorción (q) de sulfato para los adsorbentes obtenidos, determinadas en pruebas batch con RPT a pH 2 y 4.

Adsorbente	q SO ₄ ⁻² (mg/g)	
	pH 2	pH 4
A 1	129	113
B 1	126	119
B 2	118	126
C 2	88	122

La tabla 9 muestra que no existe una gran diferencia en la capacidad de adsorción de sulfato, entre los diferentes adsorbentes, excepto para C2 a pH 2, que tiene la menor capacidad de adsorción; por otra parte, se observa que el procedimiento de desacetilación A1 presenta una mayor capacidad de adsorción a pH 2, en cambio el procedimiento B2 lo hace a pH 4. Finalmente, se eligió el proceso B1 por ser el más rápido para la obtención del adsorbente.

Con el adsorbente B1, de la prueba de adsorción RPT a pH 4, se determinó qué elementos se adsorben desde el RPT, junto con evaluar su potencial desorción variando el pH, como se muestra en la figura 11.

La figura 11 muestra que la capacidad de adsorción de elementos tiene el siguiente orden decreciente: Cu, Zn, Al y As, Sb, Mo, Sr, y Co. Un cambio de pH desorbe todos los elementos en algún grado, pero nunca completamente; la cantidad desorbida depende del elemento y del tratamiento. El porcentaje de desorción para el tratamiento ácido tiene el siguiente orden decreciente: Cu, Sb, As, Al, Co, Sr, Zn, y Mo; para el tratamiento básico el orden es: Co, Mo, As, Sr, Sb, Zn, Al, y Cu como se muestra en la figura 11.

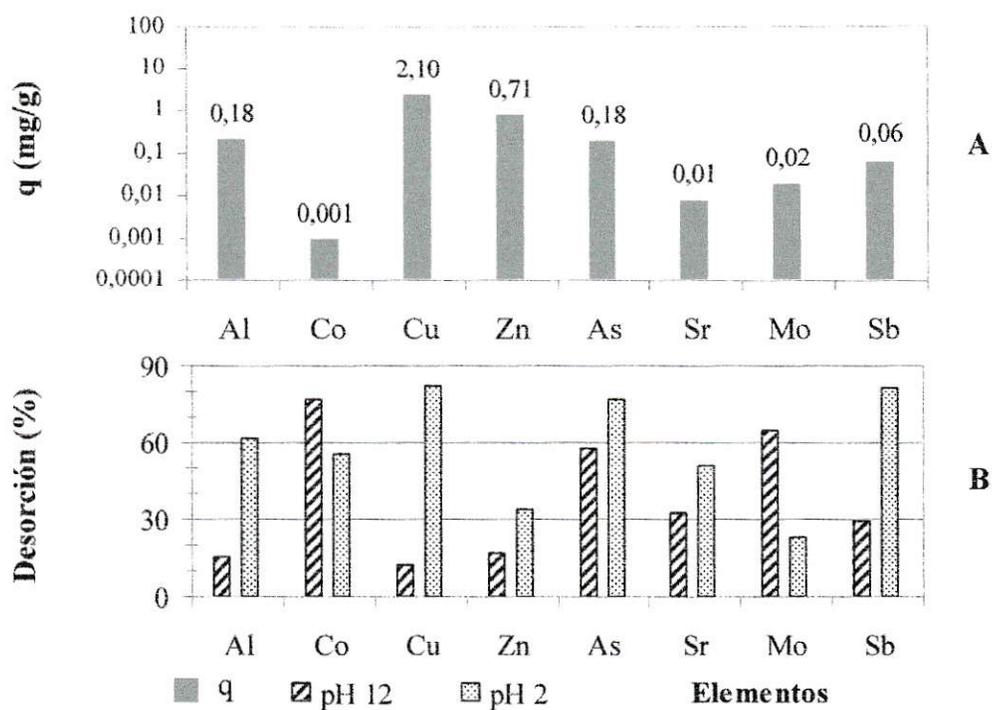


Figura 11 Adsorción y desorción de elementos en RPT. **A)** Capacidad de adsorción (q) de algunos elementos presentes en RPT a pH 4, adsorbente B1; **B)** Porcentaje de desorción de elementos adsorbidos de acuerdo al tratamiento aplicado a pH 2 y pH 12. Experimentos batch.

Una comparación entre la tabla 9 y la figura 11 puede indicar que a pH 4 el adsorbente B1 tiene preferencia por sulfato, ya que la capacidad de adsorción desde RPT es mucho mayor que, por ejemplo, la capacidad de adsorción de cobre.

3.2 Experimentos de adsorción continua

El adsorbente tratado por el procedimiento B1 se separa en fracciones de diferente tamaño utilizando tamices; las fracciones utilizadas en pruebas de adsorción continua (columna) se describen en la tabla 10.

Tabla 10 Rango de tamaños de las partículas de adsorbente empleadas en las pruebas de columna, junto con su densidad aparente (d_A) y la densidad real (d_R).

Muestra	Rango de Tamaño	d_A en Aire (g/cm ³)	d_A en Agua (g/cm ³)	d_R (g/cm ³)
X 1,4	2 - 1,4 mm	0,076 ± 0,003	0,055 ± 0,001	1,291
X 1	1,4 - 1 mm	0,081 ± 0,003	-	-
X 600	1.000 - 600 μm	0,088 ± 0,003	0,054 ± 0,001	1,211
X 250	600 - 250 μm *	0,112 ± 0,004	0,065 ± 0,002	1,295

* También hay una pequeña porción de 212 μm, >5% del peso.

En la tabla 10 se observa que la densidad real es bastante mayor que la densidad aparente en las diferentes fracciones de tamaño de partículas del adsorbente, y que las mayores densidades (real y aparente) corresponderían a la fracción con menor tamaño de partículas; se podría pensar que el cambio en el estado de agregación del adsorbente provocaría un aumento de volumen que afecta la densidad aparente. En el anexo A se explica cómo se determinaron las densidades.

3.2.1 Curvas de Ruptura para sulfato

Con las curvas de ruptura bX1,4 cX600 y cX250 se evaluará la capacidad de adsorción efectiva de sulfato (capacidad de adsorción hasta la ruptura, q_r) en RPT 2, de acuerdo a las condiciones descritas en la tabla 11, y se apreciará la relación que existe entre la concentración de sulfato, el pH, y la conductividad en el eluido. En el anexo A se explica cómo se obtiene el tiempo de residencia (t_{rs}), volumen de ruptura (V_r) y capacidad de adsorción hasta la ruptura (q_r).

Tabla 11 Condiciones para realizar las pruebas de adsorción en columna e información obtenida de la curva de ruptura.

Prueba	adsorbente (g)	pH inicial	SO ₄ ⁻² inicial (mg/L)	t _{rs} ^A (min)	t _{rs} ^B (min)	V _r ^C (mL)	t _r ^D (min)	q _r (mg/g)	q _{r2} [*] (mg/g)
b X 1,4	1,95	3	1.700	4,5	6,0	-	-	-	-
c X 1,4	2,04	2	2.000	3,4	4,5	100	13,3	75,0	-
c X 600	2,47	2	1.800	3,3	5,9	150	18	81,0	68,8
c X 250	2,98	2	1.800	2,7	4,3	180	18	81,6	69,5

* considerando la concentración final de la curva de ruptura (1.600 mg/L)

t_{rs}^A = tiempo de residencia considerando densidad aparente en aire

t_{rs}^B = tiempo de residencia considerando densidad aparente en agua

V_r = volumen de ruptura

t_r = tiempo de ruptura

3.2.2 Efecto del pH inicial y del tamaño de partículas del adsorbente

La figura 14 A y B muestra que un pH inicial más ácido favorece la adsorción de sulfato desde RPT 2; se aprecia también que el pH del eluido es cercano a 7 y éste disminuye cuando se produce la ruptura en la curva (parte B); otro aspecto es que la concentración mínima de sulfato en el eluido no se alcanza instantáneamente, sino que toma un tiempo; las dos características anteriores también se observan en las figuras 15 y 16.

En las figuras 15 y 16, se observa una relación inversa entre la concentración de sulfato en el eluido y el pH, y una relación directa con la conductividad.

Utilizando partículas de adsorbente de menor tamaño es posible disminuir el tiempo de residencia (aumentar el caudal) con un capacidad de adsorción similar, como se muestra en la tabla 11.

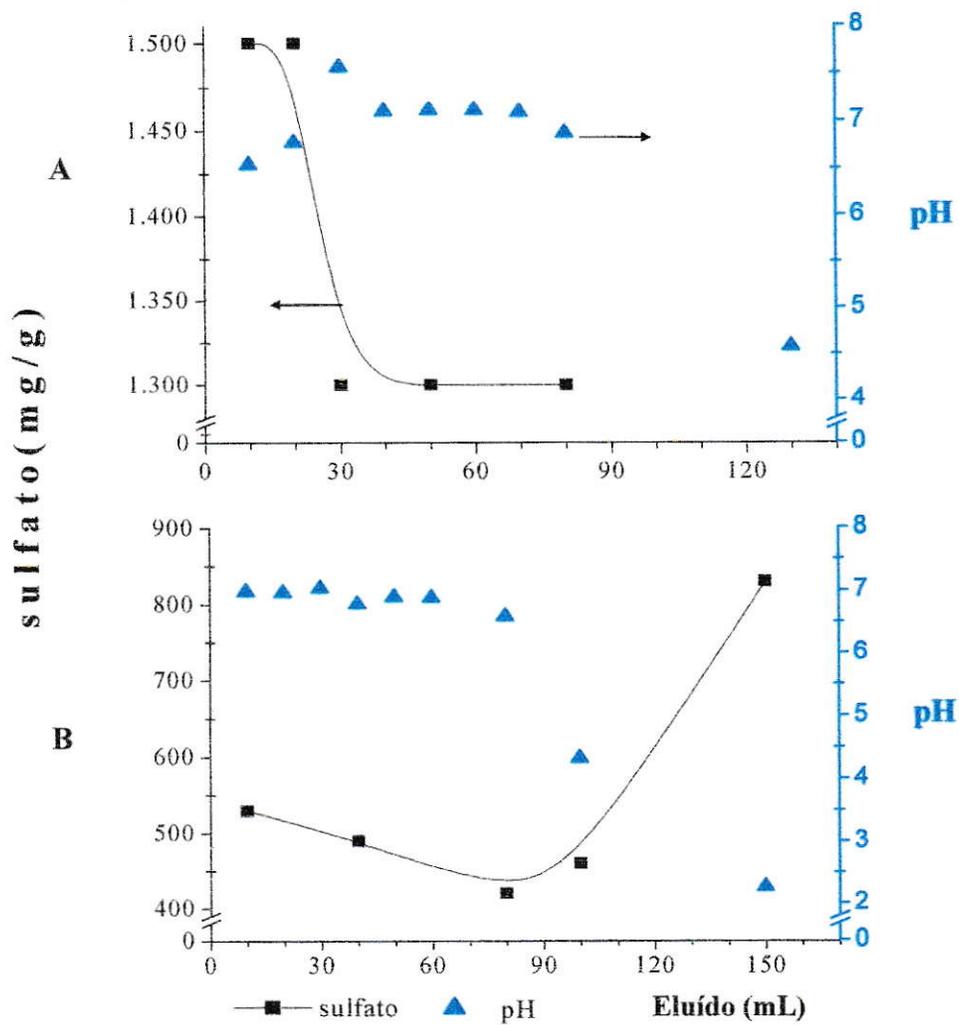


Figura 12 Efecto del pH en la adsorción continua. **A)** curva de ruptura de la prueba b X 1,4 pH ; 3, caudal 5,41 mL/min; **B)** curva de ruptura de la prueba c X 1,4 pH ; 2, caudal 7,50 mL/min.

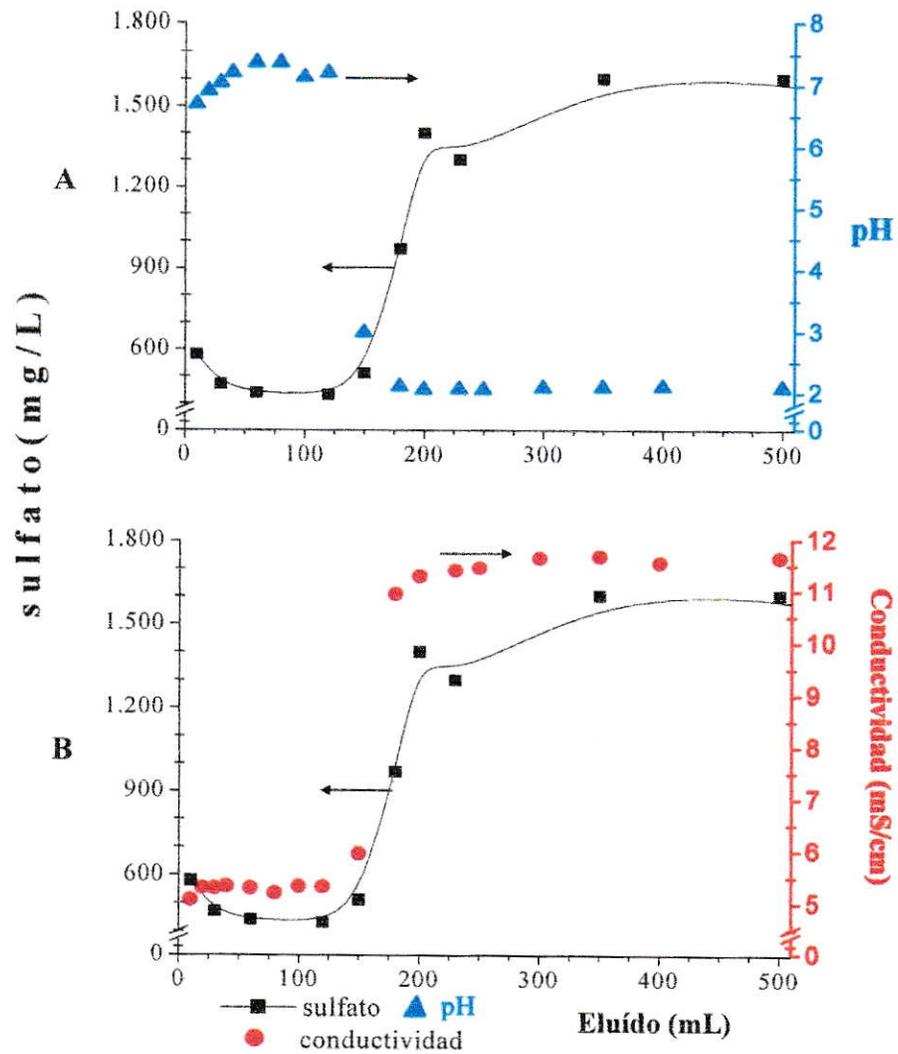


Figura 13 Curva de ruptura de la prueba c X 600 pH i 2, caudal 8,33 mL/min; **A)** curva de ruptura y evolución del pH en el eluido; **B)** curva de ruptura y evolución de la conductividad en el eluido.

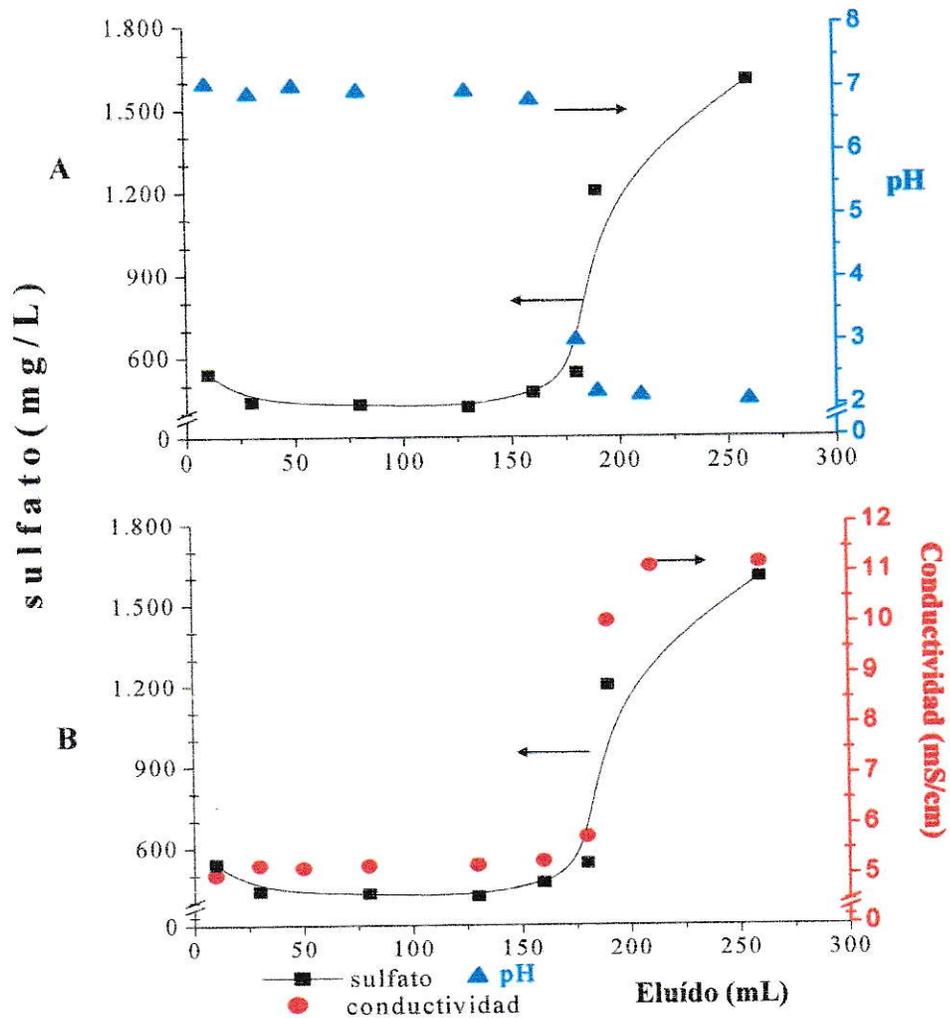


Figura 14 Curva de ruptura de la prueba c X 250 pH i 2, caudal 10,0 mL/min; **A)** curva de ruptura y evolución del pH en el eluido; **B)** curva de ruptura y evolución de la conductividad en el eluido.

Tabla 12 Adsorción relativa en la curva de ruptura para micromoles de SO_4^{-2} y H^+ por gramo de adsorbente seco utilizado.

Prueba	SO_4^{-2} ($\mu\text{mol/g}$)	H^+ ($\mu\text{mol/g}$)	$\text{SO}_4^{-2}/\text{H}^+ *$
b X 1,4	255,9 ^A	65,9	7,8
	186,6 ^B		5,7
c X 1,4	780,9 ^A	489,7	3,2
	576,8 ^B		2,4
c X 600	843,1 ^A	594,6	2,8
	716,6 ^B		2,4
c X 250	849,0 ^A	598,4	2,8
	723,0 ^B		2,4

A- considerando la concentración inicial de sulfato en la prueba

B- considerando la concentración de sulfato al final de la curva de ruptura (1.600 mg/L)

* suponiendo que se captura 1 sulfato por cada 2 H^+

En el anexo A se explica cómo calcular los micromoles de sulfato y de H^+ capturados por gramo de adsorbente seco.

La tabla 12, muestra que en todas las pruebas de adsorción continua se capturan más micromoles de SO_4^{-2} que de H^+ . La prueba bX1,4 utilizó un pH inicial 3 resultando ser menos eficiente en la captura de sulfato que la prueba cX1,4 donde se utiliza un pH inicial 2, pero el cociente entre SO_4^{-2} y H^+ en bX1,4 es mayor que en cX1,4 y que en las otras pruebas. Las pruebas cX600, cX250 y cX1,4 tienen un cociente $\text{SO}_4^{-2}/\text{H}^+$ parecido;

esto podría indicar que hay una relación entre la adsorción de sulfato y de H^+ , y que la protonación de los grupos funcionales de quitina no explica completamente la captura de sulfato. Para poder obtener mayor información de cómo afecta la cantidad de grupos amino presentes, se podría determinar los cocientes SO_4^{-2}/H^+ en materiales con diferentes grados de desacetilación, en soluciones ideales.

3.2.3 Reutilización del Adsorbente

Para determinar si es posible reutilizar el adsorbente se realizaron pruebas de desorción-regeneración. Para la desorción se utilizó una solución de NaOH 2% p/p, y una solución de HCl 2% p/p como “regenerante” (para volver a pH 2); sin embargo, no fue posible comprobar que el adsorbente pueda reutilizarse, debido a limitaciones experimentales.

El adsorbente sufre cambios cuando ingresan las soluciones desorbente y regenerante; cuando ingresa el NaOH se producen espacios en el empaquetamiento del sólido, ósea, se produce un cambio en el volumen de adsorbente; el cambio de volumen es más notorio con la solución de HCl, la cual genera además un atascamiento por compactación del adsorbente que impide el flujo del líquido. Un aspecto importante del atascamiento es que se produce en función del caudal, por lo que existiría un límite en el caudal (o tiempo de residencia) para evitar el atascamiento (tabla 13 y figura 15). Sin embargo, no dependería de la relación masa de adsorbente/volumen de la columna (tabla 13).

Tabla 13 Volúmenes de lecho calculados de acuerdo a la densidad aparente en aire y en agua (V_c aire y V_c agua), y atascamiento producto del caudal usado en la regeneración. Volumen de columna $\sim 28 \text{ cm}^3$.

Muestra	V_c aire (cm^3)	V_c agua (cm^3)	Caudal (mL/min)	Atascamiento
X 250	27,0	42,5	10,0	SI
X 600	27,4	49,4	8,33	SI
X 1 *	24,0	32,0	10,5	SI
	18,8	25,0	10,5	SI
X 1,4	18,4	24,5	7,50	SI
	25,5	34,0	7,50	SI
	24,4	32,5	5,41	NO

* considerando $d_r 1,29 \text{ g}/\text{cm}^3$ y $d_A \text{ agua} = 0,06 \text{ g}/\text{cm}^3$

En el anexo A se explica cómo calcular el volumen que utilizará una masa de adsorbente.

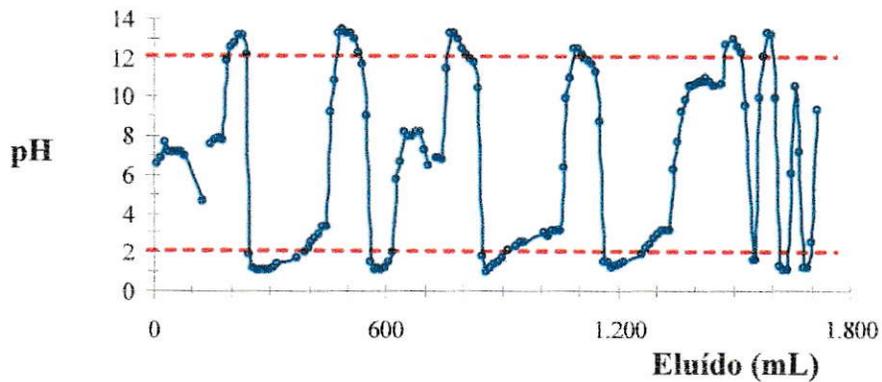


Figura 15 Evolución del pH en el eluido para la prueba X 1,4 de desorción-regeneración donde no hubo atascamiento en la columna, utilizando diferentes volúmenes de solución ingresada.

IV DISCUSIÓN

La constante de disociación del ácido conjugado (pK_a) de la amida en quitina es menor a 3,5 y de la amina de la quitina es 6,5 (Volesky & Niu, 2003); además, de acuerdo a la información de Domard y col. (2001), a pH 2 los grupos funcionales del biopolímero se encontrarían protonados; el pK_a de amina en proteínas va entre 7 y 10, y de los grupos carboxílicos entre 2,6 y 4,5 (Volesky & Niu, 2003).

Por lo tanto, a pH 2 las aminas y amidas en el biopolímero deben estar protonadas, así como también las aminas y grupos carboxílicos presentes en las proteínas residuales que aún estén en él. Lo anterior hace suponer la existencia de sitios cargados positivamente para la unión de aniones.

Respecto a la relación inversa entre el pH y la concentración de sulfato en el eluido y la comparación entre los moles de SO_4^{-2} y H^+ capturados, RPT 2 ingresa a la columna con un pH ácido y el eluido tiene un pH alrededor de 7; además, se aprecia en la figura 12 que cuando el pH inicial es 3 se llega a un mínimo cercano a 1.300 mg/L de sulfato, en cambio si pH inicial es 2 el mínimo es aproximadamente 500 mg/L; sin embargo, esto no significa que la protonación del adsorbente sea la única explicación para la adsorción de sulfato, porque de acuerdo a la información de la tabla 12, la cantidad de H^+ capturado es inferior al SO_4^{-2} ; esta diferencia es mayor cuando el pH inicial es 3. Una posible explicación para la diferencia entre los moles capturados de SO_4^{-2} y H^+ es que se adsorben elementos que están formando (o formarán) complejos con sulfato; incluso en las disoluciones más simples de sulfato se observa la formación

de aniones sulfato-complejos (Domic, 1974), debe tenerse presente que las pruebas se efectuaron con soluciones reales.

Los mecanismos de captura o retención que poseen materiales basados en polisacáridos son diferentes a los mecanismos de materiales convencionales. En general, estos mecanismos son complejos porque se presentan diferentes interacciones, algunas de ellas son: intercambio iónico, complejación, coordinación/quelación, interacciones electrostáticas, interacciones ácido-base, puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, adsorción física, y precipitación; es posible que algunos de estos mecanismos estén actuando simultáneamente en diferentes grados dependiendo del polisacárido y de la influencia que tiene el pH, la concentración de adsorbato y la presencia de interferentes (Crini, 2005).

La masa y el tamaño de las partículas de adsorbente que se usan en las pruebas de adsorción continua influyen sobre el volumen de RPT 2 que se puede tratar; una disminución del tamaño de las partículas no mejora el proceso de adsorción, porque la concentración mínima de sulfato que se logra es similar, ni tampoco aumenta significativamente la capacidad de adsorción; en cambio, sí es posible aumentar el caudal (disminuir el tiempo de residencia) y obtener resultados similares a las pruebas realizadas con partículas de mayor tamaño y con menor caudal.

Los principales factores que influyen en la utilización de quitina en el tratamiento de residuos líquidos son: la disponibilidad del residuo y los tratamientos disponibles.

1. La disponibilidad del residuo

Anualmente se podrían procesar alrededor de 1.000 toneladas de desechos quitinosos (peso húmedo) de camarón nailon y extrapolando los datos experimentales obtenidos para el cefalotórax de camarón nailon (anexo A) se obtendrían 33 toneladas de adsorbente (peso seco), con lo que se podrían tratar 1.998 m³ de RPT 2. Considerando, por ejemplo, el volumen de Ril que produce una planta de ácido en una fundición (36.135 m³ de Ril, anexo A) se generaría un gran volumen de RPT 2; por lo tanto, para aplicar la quitina como adsorbente es necesario poder reutilizarla o modificarla para que pueda tratar un mayor volumen de residuo líquido.

Además, considerando la cantidad de residuo quitinoso disponible, no se podría pensar en extraer quitina sólo desde una fuente; habría que recolectar desde distintas fuentes y aplicar un procedimiento de extracción para una mezcla, recordando que la quitina varía en sus propiedades físicas y químicas dependiendo de la fuente biológica, de la época del año y de los procesos de purificación empleados.

Las principales fuentes de residuos quitinosos se encuentran dispersas a lo largo de Chile y no se generan de forma constantemente en el tiempo.

2. Tratamientos disponibles

La tabla 14 muestra una comparación entre técnicas para disminuir las concentraciones de sulfato. Se puede observar que la resina de intercambio y la osmosis inversa poseen mejores características en cuanto al porcentaje de remoción y volumen

limpio obtenido; la adsorción con quitina demoraría menos tiempo en obtener el volumen limpio.

Tabla 14 Comparación entre características experimentales informadas en pruebas de laboratorio para eliminar sulfato desde agua (resina de intercambio y quitina pruebas en columna sin regeneración).

Características experimentales	Osmosis Inversa ^A	Resina de Intercambio ^B	Quitina	
			RPT 2	Extrapolación *
masa (g)	-	88,8	3	88,8
sulfato (mg/L)	1.455	2.280	1.600-2.000	1.600-2.000
remoción	99,67 %	90 %	69-75 %	69-75 %
caudal (mL/min)	2,1	75	10	298
volumen limpio obtenido (L)	15	9	0,18	5,4
Tiempo para obtener volumen limpio (h)	119	2	0,3	0,3

A- Bódalo y col., 2004; B- Viraraghavan y col., 2003

* Extrapolación de los datos obtenidos para la adsorción de sulfato en RPT 2, es para comparar con la resina de intercambio

Al parecer entonces, la adsorción en quitina-quitosano no presenta en este momento ventajas comparativas; no obstante, para evaluar de mejor forma la factibilidad técnica (y económica) debe realizarse un análisis más profundo desde un punto de vista ingenieril. No obstante, la inversión en la obtención de biopolímeros desde fuentes renovables ha tenido buenos resultados económicos, por ejemplo, en el caso de los termoplásticos biodegradables que se obtienen con el almidón derivado de productos agrícolas como: maíz, trigo, papas, soya, y otros.

Hoy se tiene el potencial para cambiar muchos tipos de productos plásticos por otros nuevos “amigables con el ambiente” y esto se debe principalmente a un aumento de la conciencia ambiental, a la preparación de las industrias para incorporar el desarrollo sostenible y a que existe un marcado aumento en el precio de la energía y materiales, por ejemplo, en los insumos usados en la fabricación de polímeros (ej.: resinas de intercambio) derivados del petróleo; el último aspecto es clave, porque el aumento en los precios y los avances tecnológicos disminuyen la diferencia de costos entre polímeros artificiales y biopolímeros (Stewart, 2007). De acuerdo a la información bibliográfica, el quitosano costaría entre 20-30 \$US/kg (Sashiwa & Aiba, 2004), la quitina debería costar menos, y un polímero sintético costaría entre 10-15 \$US (Guibal, 2004).

Con la disminución en la diferencia de precios y el avance tecnológico tal vez la quitina pueda usarse en un futuro no muy lejano.

V CONCLUSIONES

Es posible extraer quitina desde el cefalotorax de camarón nailon (*Heterocarpus reedi*).

Cada residuo quitinoso tiene sus propias características; por lo tanto, el método empleado en este trabajo podría no ser necesariamente el más adecuado para otro residuo de fundición.

Con la metodología utilizada en este trabajo es posible disminuir la concentración de sulfato en un residuo líquido de fundición

La capacidad de adsorción de sulfato determinada con las pruebas de adsorción discontinua no refleja la capacidad de adsorción efectiva para pruebas de adsorción continua.

Los experimentos de adsorción continua mostraron que es posible disminuir la concentración de sulfato en el Ril de fundición (RPT 2) hasta alrededor de 500 mg/L de sulfato, lo cual permite cumplir con el límite máximo de la norma de emisión de contaminantes en alcantarillados, en cuerpos de agua superficial y en agua subterráneas (sólo acuíferos con vulnerabilidad baja).

VI REFERENCIAS

- Argüelles W., Heras A., Acosta N., Galed G., Gallardo A., Miralles B., Peinche C., San Román J. Caracterización de quitina y quitosano. En: PASTOR DE ABRAM A. (Ed.). Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. Perú, Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú. pp. 157, 160, 194, 195.
- Argulló E., Albertengo L., Pastor A., Rodríguez M., Valenzuela F. Aplicaciones en alimentación y control ambiental. En: PASTOR DE ABRAM A. (Ed.). Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. Perú, Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú. pp. 234-238, 241, 247, 248.
- Aye K. y Stevens W., 2004. Improved chitin production by pretreatment of shrimp shells. *Journal of chemical technology and biotechnology* 79: 421-425.
- Biswas A., 2006. Futuro global del agua. *Revista occidente*, (306): 13-26.
- Bódalo A., Gómez J., Gómez E., León G., Tejera M., 2004. Reduction of sulphate content in aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes. *Desalination* 162: 55-60.
- Burgin A., Hamilton S., 2007. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways. *Frontiers in ecology and the environment*. 5 (2): 89-96.
- Caraco N., Cole J., Likens G., 1989. Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature*, 341: 316-318.

- CODELCO División Ventanas, 2004. Planta de tratamiento de RILES de Fundición y Refinería Ventanas [en línea] Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, Chile. <www.e-seia.cl> [consulta: 01 Octubre 2007].
- Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO), 2007. Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales 1987-2006. Vigésima Sexta Edición, Santiago, Chile, Comisión Chilena del Cobre. pp. 15, 17, 120-126.
- Crini G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*. 30: 38-70.
- Davies T., 2007. Sulphate toxicity to the aquatic moss, *Fontinalis antipyretica*. *Chemosphere*, 66: 444-451.
- DeSilva F., 1999. Essentials of ion Exchange. 25th Annual Water Quality Association (WQA) Conference.
- Domard A., Sorlier P., Denuzière A., Viton C., 2001. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*. 2: 765-772.
- Domic E., 1974. Uso de resinas líquidas de intercambio iónico en extracción de cobre. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil de Minas. Santiago, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- Eaton A., Clesceri L., Rice E., Greenberg A., 2005. Standard methods for the examination of water & wastewater. 21st Edition. American Public Health Association, Washington, DC. part 4000, (Centennial Edition).

- Fernández M., 1966. Estudio y dimensionamiento de sistemas de intercambio iónico para uso industrial. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil. Santiago, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- Guibal E., 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and purification technology*. 38: 43-74.
- Gould D., 1998. Polioencephalomalacia. *Journal of animal science*. 76: 309-314.
- Goycolea F., Agulló E., Mato R. Fuentes y procesos de obtención. En: PASTOR DE ABRAM A. (Ed.). Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. Perú, Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú. pp. 105, 111-113, 117, 118, 122.
- Health Canada, 1994. Sulphate. *Environmental & Workplace Health, Guidelines for Canadian drinking water quality*. [En línea] <www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc_sup-appui/sulphate-sulfates/index_e.html> [consulta: 25 Mayo 2007].
- Heizer W, Sandler R., Seal E., Murray S., Busby M., Schliebe B., Pusek S., 1997. Intestinal Effects of Sulfate in Drinking Water on Normal Human Subjects. *Digestive diseases and sciences*, 42 (5): 1055-1061.
- INDEC Chile LTDA. Manual de operaciones planta de ácido. 2007 [en línea] <www.indec.cl/manualpa.html> [consulta: 20 Septiembre 2007].
- Induambiente, Revista, 2007. Santiago, Chile. (86): 14-32.
- Jefferson P., 1989. Effects of hydrogen ion and sulphate on the phosphorus cycle of a Precambrian Shield lake. *Nature*, 337: 156-158.

- Kurita Water Industries LTD. 1999. Kurita Handbook of Water Treatment. Second English Edition, Tokyo, Kurita. 454p.
- Kentish S.E, y Stevens G.W., 2001. Innovation in separation technology for the recycling and re-use of liquid waste stream. Chemical engineering journal 84: 149-159.
- Lagos G., 1997. Gestión del agua en la minería. Centro de Estudios Públicos. Santiago, Chile. Serie documentos de trabajo N° 273. pp. 2, 9, 10, 13.
- Lamers L., Van Roozendaal S., Roelofs J., 1998 a. Acidification of freshwater wetlands: combined effects of non-airborne sulfur pollution and desiccation. Water, Air, and soil pollution. 105: 95-106.
- Lamers L., Tomassen H., Roelofs J., 1998 b. Sulfate-Induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. Environmental science & technology. 32 (2): 199-205.
- Mallevalle J., Odendaal P., Wiesner M., 1998, Capítulo 1. En: AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION, LYONNAISE DES EAUX, WATER RESEARCH COMMISSION OF SOUTH AFRICA (AWWARF, LdE & WRC). Tratamiento del agua por procesos de membranas, principios, procesos y aplicaciones. McGraw-Hill/interamericana de España. pp. 1-6.
- Manahan S., 2001. Fundamentals of Environmental Chemistry. 2° Ed, CRC Press LLC., Boca Raton. pp. 342, 343, 344, 716, 717.
- Matus N., Fernández B., Aedo M., Larraín S., 2004. Recursos hídricos en Chile, desafíos para la sustentabilidad. Programa Chile Sustentable. pp. 15-18, 54, 82, 83, 87, 129, 130, 137.

- Montoya F., 1991. Tratamiento y control de los contaminantes líquidos producidos por la minería del cobre. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil. Santiago, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- Moret A. y Rubio J., 2003. Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells. *Minerals engineering* 16: 715-722.
- Mount D., Gulley D., Russell J., Garrison T., Evans J., 1997. Statistical models to predict the toxicity of major ions to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* (fathead minnows). *Environmental toxicology and chemistry*. 16 (10): 2009-2019.
- Pastor A., Higuera I. Generalidades. En: PASTOR DE ABRAM A. (Ed.). Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. Perú, Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú. pp. 26-37, 39, 43-45, 54.
- Pérez V., 2007. El mercado del ácido sulfúrico en Chile proyectado al año 2015. Dirección de estudios, Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO). pp. 2-12, 15-21.
- Reyes E., Cerino F., Suárez M., 2006. Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, Vol. IX, N° 31, pp 59-64.
- Rubio J., 2006. Tratamiento de efluentes líquidos minero-metalúrgicos. En: XVI CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA EXTRACTIVA-CIME. Coahuila, México. Universidad Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- Rubio J., Assenhaimer C., 2003. Purificação de águas contendo íons sulfato usando resíduos do processamento do camarão. XIX Prêmio Jovem Cientista, Água-Fonte da Vida. Brasil.

- Salazar C., 2003. Situación de los recursos hídricos en Chile. Third world center for water management. [En línea] <www.thirdworldcentre.org> [consulta: 10 Octubre 2007].
- Sashiwa H., y Aiba S., 2004. Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials. *Progress in polymer science*. 29: 887-908.
- Servicio Nacional de Geología y Minería, Instituto Nacional de Estadísticas (SERNAGEOMIN-INE), 2007. Anuario de la Minería de Chile. Santiago, Chile, Servicio Nacional de Geología y Minería-Instituto Nacional de Estadísticas. pp. 48, 54, 55, 61, 63-66, 211.
- Servicio Nacional de Pesca (SERNAPESCA), 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004 y 2005. Anuarios estadísticos de pesca. Servicio Nacional de Pesca. Chile. [En línea] <www.sernapesca.cl/index.php?option=com_remository&Itemid=54&func=select&id=2> [consulta: 25 Agosto 2007].
- Solomons, T.W., 1999. Química Orgánica, 2º Edición, Ed. Limusa Wiley. México. Pp. 954-955.
- Stewart R., 2007. Biopolymers, greater consumer awareness drives growth of biobased-resins market. *Plastics engineering*. 63 (6): 24-30.
- Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS), 2006. Informes de Gestión del Sector Sanitario. Santiago, Chile, Superintendencia de Servicios Sanitarios.
- Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A., 2003. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer* 44: 7939-7952.

- Treybal R. E., 1980. Operaciones de transferencia de masa. Segunda Edición, Editorial McGraw-Hill. Pp 624-689.
- U.S. EPA, 1999 a. Health effects from exposure to high levels of sulfate in drinking water study. [En línea] <www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/sulfate.html> [consulta: 20 Mayo 2007].
- U.S. EPA., 1999 b. Health effects from exposure to sulfate in drinking water workshop. [En línea] <www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/sulfate.html> [consulta: 20 Mayo 2007].
- Van der Welle M., Smolders A., Op den Camp H., Roelofs J., Lamers L., 2007. Biogeochemical interactions between iron and sulphate in freshwater wetlands and their implications for interspecific competition between aquatic macrophytes. *Freshwater Biology*, 52: 434-447.
- Viraraghavan T., Darbi A., Jin Y., Braul L., Corkal D., 2003. Sulfate removal from water. *Water quality research journal of Canada*. 38 (1):169-182.
- Volesky B., y Niu H., 2003. Characteristics of anionic metal species biosorption with waste carb shells. *Hydrometallurgy*. 71: 209-215.
- Sağ Y., y Aktay Y., 2001. Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by chitin in packed column reactor. *Process Biochemistry* 36: 1187-1197.

Anexos

VII ANEXO A

CÁLCULOS

Los cálculos se realizan a partir del adsorbente B1 en las tablas 15 y 16.

Tabla 15 Datos para ejemplificar los cálculos de experimentos batch, adsorbente B1.

masa (g)	sulfato (mg/L)		RPT (mL)
	inicial	final	
0,1549	4.600	3.300	15

Tabla 16 Datos para ejemplificar los cálculos de los experimentos en columna, X 600.

SO ₄ ⁻² inicial (mg/L)	1.800	eluido		
		volumen (mL)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH
pH inicial	2	10	580	6,69
		10	490	6,91
		10	470	7,04
		10	450	7,20
Masa (g)	2,47	20	440	7,36
		20	430	7,36
		20	440	7,13
		20	430	7,20
caudal (mL/min)	8,33	30	510	2,98
		30	970	2,10

1. Capacidad de Adsorción (q)

a) En las pruebas de adsorción discontinua (batch) la capacidad de adsorción de sulfato (q) se determina usando la siguiente fórmula (Moret & Rubio, 2003):

$$q = (C_i - C_f) \times V / m \quad \text{Ec.2}$$

Donde:

C_i = concentración inicial de sulfato, mg/L

C_f = concentración final de sulfato, mg/L

V = volumen de solución usada en la prueba batch, L

m = masa de adsorbente seco usado en la prueba batch, g

Ejemplo: $q = (4.600 \text{ mg/L} - 3.300 \text{ mg/L}) \times 0,015 \text{ L} / 0,1549 \text{ g} = 125,9 \text{ mg/g}$

b) En las pruebas de adsorción continua (columna) la capacidad de adsorción de sulfato hasta la ruptura en la curva (q_r) se determina mediante la siguiente fórmula:

$$q_r = \sum_{n=1}^{n=r} [(C_i - C_{E_n}) \times V_{E_n}] / m \quad \text{Ec.3}$$

donde:

C_i = concentración inicial de sulfato, mg/L

C_{E_n} = concentración de sulfato en el eluido "n-colectado", mg/L

V_{E_n} = volumen de eluido "n-colectado", L

m = masa de adsorbente seco usado en la prueba de columna, g

(n = 1) = primer eluido colectado

(n = r) = eluido colectado hasta la ruptura de la curva

Además, se realiza la aproximación: volumen ingresado \approx volumen eluido

Ejemplo:

$$q_r = [(1.800 \text{ mg/L} - 580 \text{ mg/L}) * 0,01 \text{ L} + (1.800 \text{ mg/L} - 490 \text{ mg/L}) * 0,01 \text{ L} + \dots \text{ etc} + (1.800 \text{ mg/L} - 510 \text{ mg/L}) * 0,03 \text{ L}] / 2,47 \text{ g} = 80,97 \text{ mg/g}$$

2. Micromoles capturados de SO_4^{-2} y H^+ en pruebas de adsorción continua

Para calcular los micromoles de H^+ por gramo de adsorbente se utiliza la siguiente fórmula:

$$\mathbf{H}^+ = \sum_{n=1}^{n=r} [(10^{-\text{pH}_i} - 10^{-\text{pH}_{E_n}}) \times V_{E_n}] \times 1.000 / m \quad \text{Ec.4}$$

donde

pH_i = valor del pH inicial

pH_{E_n} = valor del pH en el eluido "n-colectado"

V_{E_n} = volumen de eluido "n-colectado", mL

m = masa de adsorbente seco usado en la prueba de columna, g

($n = 1$) = primer eluido colectado

($n = r$) = eluido colectado hasta la ruptura de la curva

Ejemplo:

$$\mathbf{H}^+ = [(10^{-2} \text{ mol/L} - 10^{-6,69} \text{ mol/L}) * 10 \text{ mL} + (10^{-2} \text{ mol/L} - 10^{-6,91} \text{ mol/L}) * 10 \text{ mL} + \dots \text{ etc} + (10^{-2} \text{ mol/L} - 10^{-2,98} \text{ mol/L} * 30 \text{ mL}) * 1.000 / 2,47 \text{ g} = 594,6 \text{ } \mu\text{mol/g}$$

Para calcular los micromoles de sulfato por gramo de adsorbente se utiliza la siguiente fórmula:

$$\mathbf{SO}_4^{-2} = \sum_{n=1}^{n=r} [(C_i - C_{E_n}) \times V_{E_n}] / (m \times 96,06) \quad \text{Ec.5}$$

donde

C_i = concentración inicial de sulfato, mg/L

C_{En} = concentración de sulfato en el eluido "n-colectado", mg/L

V_{En} = volumen de eluido "n-colectado", mL

m = masa de adsorbente seco usado en la prueba de columna, g

96,06 = masa molar de sulfato

($n = 1$) = primer eluido colectado

($n = r$) = eluido colectado hasta la ruptura de la curva

Ejemplo:

$$\text{SO}_4^{-2} = [(1.800 \text{ mg/L} - 580 \text{ mg/L}) * 10 \text{ mL} + (1.800 \text{ mg/L} - 490 \text{ mg/L}) * 10 \text{ mL} + \dots \text{etc} \\ + (1.800 \text{ mg/L} - 510 \text{ mg/L}) * 30 \text{ mL}] / (2,47 \text{ g} * 96,06 \text{ mg/mmol}) = 843,1 \\ \mu\text{mol/g}$$

3. Densidad aparente y densidad real

Para determinar la densidad aparente en aire (d_A en aire) se introduce en una probeta una masa de adsorbente y se hace el cociente entre la masa y el volumen utilizado; en la densidad aparente en agua (d_A en agua) se introduce en una probeta, una masa de adsorbente y luego agua (quedando completamente sumergido el adsorbente) y se hace el cociente entre la masa y el volumen utilizado.

Ejemplo:

Si 1,1399 g de adsorbente ocupan 13 mL (sin estar sumergido en agua), d_A en Aire = $1,1399/13 = 0,09 \text{ g/cm}^3$

Si 1,1603 g de adsorbente ocupan 21,5 mL (estando sumergido en agua), d_A en Agua = $0,05 \text{ g/cm}^3$

*considerando $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$

El error en el cálculo de la densidad aparente se evaluó con la siguiente fórmula (propagación del error):

$$\text{Si } Z = \frac{X}{Y} ; \Delta z = \sqrt{\frac{\Delta x^2}{Y^2} + \frac{X^2 \Delta y^2}{Y^4}} \quad \text{Ec.6}$$

donde:

$$X = 1,1399 \text{ g}$$

$$\Delta x = 0,0001 \text{ g}$$

$$Y = 13 \text{ mL}$$

$$\Delta y = 0,5 \text{ mL}$$

por lo tanto $\Delta z = 0,003 \text{ g/mL}$

Para determinar la densidad real (d_R) se utiliza un picnómetro; éste se llena con agua y se determina la masa de agua contenida; luego, se agrega al picnómetro una masa conocida de adsorbente, se llena de agua y se determina la masa total contenida; de la relación entre la masa de agua y el volumen se determina la densidad del adsorbente, por ejemplo:

Un picnómetro tiene un volumen de $51,596 \text{ cm}^3$ y al llenarlo de agua la masa contenida es de $51,4901 \text{ g}$, se obtiene una densidad de $0,9979 \text{ g/cm}^3$. En seguida, a este picnómetro se agregan $2,2894 \text{ g}$ de adsorbente y se completa el volumen con agua obteniendo una masa contenida de $52,0068 \text{ g}$; en este caso, la masa de agua contenida es $52,0068 \text{ g} - 2,2894 \text{ g} = 49,7174 \text{ g}$, dividiendo este valor por la densidad se obtiene $49,822 \text{ cm}^3$ y restando lo anterior del volumen del picnómetro se tendrá el volumen que utilizó la masa de adsorbente $1,775 \text{ cm}^3$, finalmente la densidad del adsorbente es $1,291 \pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$.

4. Volumen de Lecho Calculado (V_c)

El volumen que utilizará una masa de adsorbente se obtiene de la siguiente relación:

$$V_c = \text{masa de adsorbente seco (g)} / \text{densidad aparente (g/cm}^3\text{)} \quad \text{Ec.7}$$

Ejemplo:

$$V_c \text{ Aire} = 2,47 \text{ g} / 0,09 \text{ g/cm}^3 = 27,4 \text{ cm}^3$$

$$V_c \text{ Agua} = 2,47 \text{ g} / 0,05 \text{ g/cm}^3 = 49,4 \text{ cm}^3$$

5. Tiempo de residencia, tiempo de ruptura y volumen de ruptura

El tiempo de residencia (t_{rs}) se obtiene con la siguiente relación:

$$t_{rs} = \text{volumen del lecho (mL)} / \text{caudal (mL/min)} \quad \text{Ec.8}$$

Donde:

$$\text{volumen del lecho} = \text{masa de adsorbente (g)} / \text{densidad aparente (g/cm}^3\text{)}$$

$$* \text{ considerando } 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$$

Ejemplo:

$$\text{Considerando } d_A \text{ en Aire, } t_{rs} = 27,4 \text{ mL} / 8,33 \text{ mL/min} = 3,29 \text{ min}$$

$$\text{Considerando } d_A \text{ en Agua, } t_{rs} = 49,4 \text{ mL} / 8,33 \text{ mL/min} = 5,93 \text{ min}$$

El volumen de ruptura (V_r) se estima donde hay un cambio brusco en la concentración de sulfato. El tiempo de ruptura (t_r) se puede obtener del cociente entre el volumen de ruptura y el caudal. En los datos utilizados para los ejemplos, se considera la ruptura cuando la concentración de sulfato en el eluido es de 510 mg/L, que corresponde a un volumen de 150 mL; entonces, $150 \text{ mL} / 8,33 \text{ mL/min} = 18 \text{ min}$.

6. Extrapolación de la disponibilidad del residuo quitinoso

Para la extrapolación se consideran los siguientes datos:

- contenido de agua en el residuo 82%
- 18,5% rendimiento en la obtención del adsorbente
- con 3 g de adsorbente (250 μm) se obtienen 180 mL con 500 mg/L de sulfato desde RPT2.

Al procesar 1.000 toneladas de residuo se obtendrán 33,3 toneladas de adsorbente (tabla 6).

$$\text{Adsorbente} = 1.000 \text{ ton} * (1-0,82) * 0,185 = 33,3 \text{ ton}$$

Con 1 ton (1×10^6 g) de adsorbente se pueden obtener 60 m^3 tratados desde RPT 2

$$1 \times 10^6 \text{ g} * 0,180 \text{ L} / 3 \text{ g} = 60.000 \text{ L} = 60 \text{ m}^3$$

Entonces, con 1.000 ton de desecho se podrían tratar 1.998 m^3 de RPT 2; ahora, considerando, por ejemplo, el caudal medio de la planta de ácido en la tabla 4 ($99 \text{ m}^3/\text{día}$), en 365 días se producirían 36.135 m^3 de Ril, lo que generaría un gran volumen de RPT 2, y teniendo en cuenta que anualmente se podrían obtener, idealmente, cerca de 1.000 toneladas de desechos de camarón nailon (no exclusivamente las cabezas); por lo tanto, se necesita mucho residuo para tratar un Ril de fundición, a menos que pueda reutilizarse el adsorbente varias veces.

VIII ANEXO B

NORMAS DE EMISIÓN PARA RILES EN CHILE

1 Aspectos Legales de la Emisión de Residuos Líquidos en Chile

El objetivo común de las normas de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos es prevenir la contaminación (directa o indirecta) de los cuerpos de aguas; ello pretende establecer un límite máximo a la concentración de contaminantes en el residuo en función del cuerpo de agua receptor de la descarga, identificando quiénes deben cumplir estas normas. Las normas de emisión de sulfato se resumen en la tabla 17.

Deben cumplir dichas normas quienes entren en la calificación de fuente emisora, o establecimiento industrial; para identificarlos se establecen concentraciones máximas de contaminantes en el residuo (valor característico, o carga contaminante media diaria). Para concluir si una actividad industrial es o no generadora de Riles (si debe o no dar cumplimiento a la ley) se dispone del Procedimiento de Calificación de Establecimiento Industrial (PCEI).

1.1 Control de los residuos industriales líquidos

A la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS) le corresponde fiscalizar el cumplimiento de las normas relativas a servicios sanitarios y el control de los residuos industriales líquidos (Ley N° 18.902), lo que se efectúa de dos formas (SISS, 2006):

Tabla 17 Parámetros de sulfato para identificar un establecimiento industrial o una fuente emisora (valor característico o carga contaminante); límite máximo permitido para la descarga de sulfato en el residuo líquido, y fechas para la entrada en vigencia y exigibilidad (para todos los contaminantes) de las normas de emisión.

Norma	sulfato			Vigente desde	Exigible desde
	valor característico (mg/L)	carga contaminante media diaria (g/día)	límite máximo (mg/L)		
D.S. N° 609/1998 ¹	300	4.800	1.000 ^A	19 Agosto 1998	19 Agosto 1999 ^F 19 Agosto 2006 ^G
D.S. N° 90/2000 ²	300	4.800	1.000 ^B , 2.000 ^C	3 Septiembre 2001	3 Septiembre 2006
D.S. N° 46/2002 ³	300	4.800	250 ^D , 500 ^E	17 Febrero 2003	17 Febrero 2005 ^H 17 Febrero 2006 ^I

1 - Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado.

2 - Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales.

3 - Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas.

A - Se aceptan condiciones de descarga entre 1.000 y 1.500 mg/L si se cumple: a) pH = 8 -9; b) temperatura del residuo industrial líquido (°C) ≤ temperatura de las aguas receptoras.

B - Descarga a cuerpos de agua fluviales y a cuerpos de agua lacustre.

C - Descarga a cuerpos de agua fluviales considerando la capacidad de dilución del receptor.

D - Acuíferos con vulnerabilidad calificada como media.

E - Acuíferos con vulnerabilidad calificada como baja.

F - Fuentes existentes que descarguen a una red de alcantarillado que cuente con planta de tratamiento de aguas servidas.

G - Fuentes existentes que descarguen a una red de alcantarillado sin planta de tratamiento de aguas servidas, esta fecha aplicará hasta cuatro meses antes de la fecha en que la empresa sanitaria ponga en operación su planta de tratamiento de aguas servidas.

H - Fuentes existentes que vierten sus residuos líquidos a un acuífero con vulnerabilidad alta *deben dar cumplimiento a lo establecido en el artículo 9° de la norma.*

I - Fuentes emisoras existentes.

- a) Supervigilancia Directa: la SISS tiene competencia directa en la evaluación del cumplimiento de D.S. N° 90/00 y el D.S. N° 46/02.
- b) Supervigilancia Indirecta: se efectúa mediante las concesionarias de recolección y disposición de aguas servidas, que realizan el control del D.S. N° 609/98.

A partir de la fecha en que las normas entran en vigencia, los límites máximos permitidos son exigibles para toda fuente nueva y las fuentes emisoras existentes deberán cumplir con los límites máximos permitidos después de un cierto tiempo (tabla 17). Cuando se comete alguna infracción a las leyes, reglamentos y demás normas relacionadas con las descargas de residuos industriales líquidos o en incumplimiento de las instrucciones, órdenes y resoluciones que dicte la SISS, se pueden aplicar dos sanciones: multa a beneficio fiscal y/o clausura (Ley 18.902):

1.2 Evaluación de la Gestión Ambiental

Los mecanismos que el sector industrial ha utilizado a fin de dar cumplimiento a las normas de emisión han sido en general los siguientes (SISS, 2006):

1. Producción Limpia: a través de una gestión ambiental preventiva y procesos de producción limpia (incluyendo uso eficiente de agua y energía), se puede llegar a no calificar como fuente emisora.
2. Implementación de Sistemas de Tratamiento: lo que permite dar cumplimiento a las normas de emisión.

3. Disposición en Riego: con la aplicación de las medidas de producción limpia, unido a la disposición de suelos aptos para riego, algunos establecimientos evitan disponer sus efluentes en cursos de aguas superficiales o subterráneos, lo que los exime del cumplimiento de las normas de emisión; deben cumplir otras.

A continuación se presentan datos sobre la evaluación de cumplimiento de las normas de emisión (no es una evaluación específica para sulfato), en los que se entenderá por “establecimientos” a las fuentes emisoras y/o establecimientos industriales.

En la figura 16, se aprecia que: en A) existe una disminución a nivel nacional en el porcentaje de establecimientos industriales que no cumplen las normas de emisión D.S. N° 90 y 609 en el último año; pero a la vez un aumento en el número de establecimientos que no cumplen las normas de emisión; y, en B) no se observa un aumento en el cumplimiento de los D.S. N° 46 y 90, sí un mayor número de establecimientos para los que no se tiene información. Desde el año 2006 se hacen plenamente exigibles las normas de emisión (tabla 17), y un incremento en el número total de establecimientos que se deben controlar podría dar como resultado lo que se observa en la figura anterior.

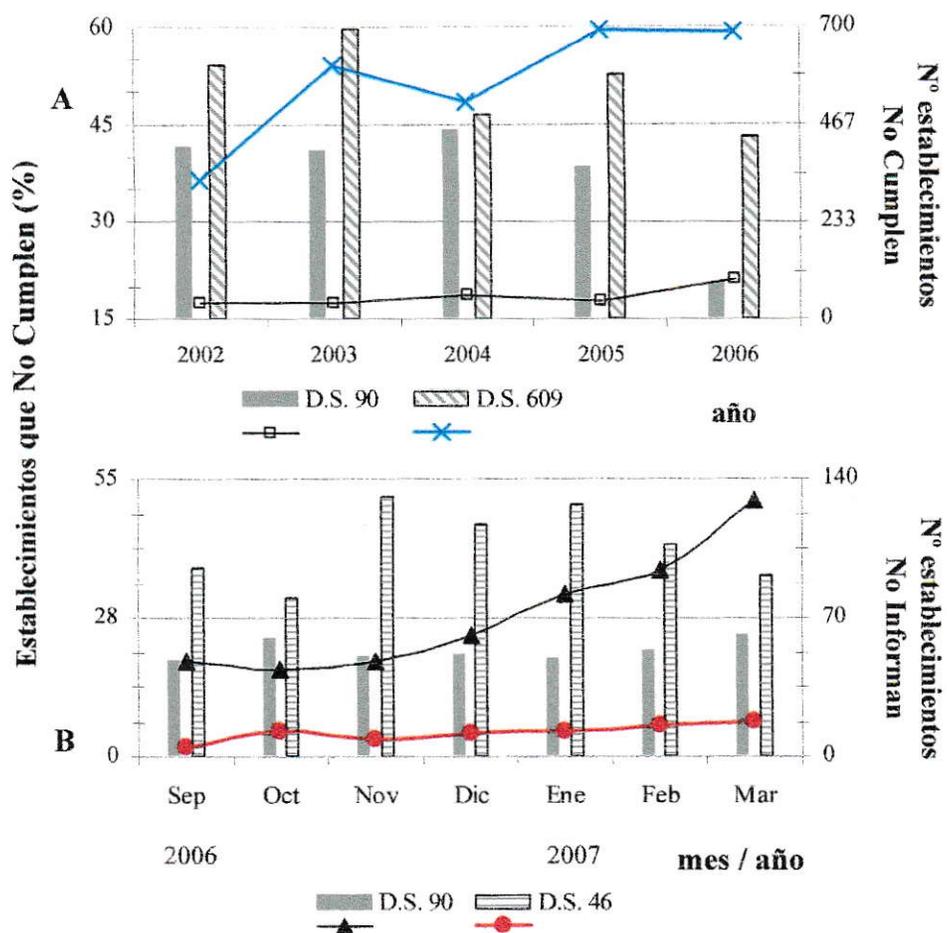


Figura 16 Incumplimiento de las normas de emisión. A) Porcentaje y número de establecimientos que no cumplen la norma de emisión; B) Porcentaje de establecimientos que no cumplen la norma de emisión y número de establecimientos que no informan (incluyendo a los que presentan información insuficiente). El porcentaje se representa en barras. Los valores de la figura corresponden a un promedio nacional; para el cálculo del porcentaje se considera 100% la suma entre establecimientos industriales que cumplen y no cumplen.

Entre los establecimientos controlados por las normas durante septiembre de 2006 y marzo de 2007, la fundición Potrerillos no cumple durante todo ese período (tabla 18).

Tabla 18 Evaluación del cumplimiento de normas para algunas fundiciones y para dos divisiones de CODELCO.

Norma	Fundición	2006				2007		
		Sep	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar
D.S. N° 46	Paipote	i.n.d	i.n.d	NC	NC	NC	NC	NI
	Potrerillos	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
D.S. N° 90	Chagres	C	C	C	C	C	C	C
	Ventanas *	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
CODELCO								
D.S. N° 90	División Andina	C	NC	NC	NC	NC	NC	NC
	División El Teniente	NC	NC	NC	NC	NC	C	C

NC = No Cumple; NI = No Informa; C = Cumple; i.n.d = Información no disponible

* Planta de tratamiento de polvos de fundición Ventanas (SISS, 2007).

Con una proporción entre la frecuencia de incumplimientos de una norma y el número de establecimientos controlados por esa norma, podría evaluarse en qué lugares se infringe más una norma y cuál de las normas es más respetada durante un período (tabla 18), lo anterior permitiría asignar una prioridad para mejorar el cumplimiento en una zona. Sin duda, deben existir mejores aproximaciones, por ejemplo, en función de la cantidad y peligrosidad de contaminantes descargados.

Tabla 19 Proporción de Incumplimiento Regional (PIR), o cociente entre el número de incumplimientos y el número de establecimientos controlados por una norma de emisión, evaluada regionalmente.

Prioridad	D.S. N° 46 ^A		D.S. N° 90 ^A		D.S. N° 609 ^B	
	Región	P I R	Región	P I R	Región	P I R
1	XI	5,0	IV, V	1,9	I, X, XII	0,8
2	VI	3,5	RM	1,6	IX	0,7
3	V	2,6	VIII	1,5	III, V, VI	0,5
4	III	2,3	VI	1,2	VIII	0,4
5	X	2,0	VII	1,1	IV	0,3
6	RM	1,9	XI	1,0	VII, XI, RM	0,2
7	VII, XII	1,0	III, X	0,9		
8	VIII	0,8	IX	0,5		
9	IV, IX	0 *	XII	0,2		
10			I, II	0 *		

A- Septiembre 2006 - Marzo 2007;

B- 2° Semestre 2006

* 0 = 100% de cumplimiento

No hubo establecimientos controlados por D.S. N° 46 en las regiones I y II, ni por D.S. 609 en la región II.

Con los datos de la tabla anterior, es posible decir que en el período evaluado el D.S. N° 46 fue cumplido por todos los establecimientos controlados en las regiones IV y IX, de igual forma se cumple en la I y II región el D.S. N° 90. El mayor incumplimiento para el D.S. N° 46 fue en la XI región, en las regiones IV y V para el D.S. N° 90 y en las regiones I, X y XII para el D.S. N° 609; por lo tanto, en esas regiones deberían enfocarse los esfuerzos para mejorar el cumplimiento de las normas. El cumplimiento de las normas a nivel nacional tiene el siguiente orden decreciente: D.S. N° 609, D.S. N° 90 y D.S. N° 46; si se compara este orden con el que se obtendría desde la figura 16 para el

año 2006 (D.S. N° 90, 46 y 609), hay un cambio en la secuencia, esto sucede porque la figura 16 fue elaborada con valores promedio.

También es importante conocer en qué regiones se dispone de más información para evaluar una norma, esto se efectúa siguiendo el mismo procedimiento, según la tabla 20.

Tabla 20 Proporción de Información No Disponible (PIND), PIND es el cociente entre el número de establecimientos que no informan (más los que presentan información insuficiente) y el número de establecimientos controlados por una norma de emisión, evaluada regionalmente.

Prioridad	D.S. N° 46 ^A		D.S. N° 90 ^A		D.S. N° 609 ^B	
	Región	PIND	Región	PIND	Región	PIND
1	XII	2,8	V	1,9	VII	0,5
2	RM	1,9	XII	1,6	RM	0,3
3	III	1,8	III	1,1	I, III, IV, V IX, X, XI, XII	0 *
4	IV, V, VI, X, XI	1,0	II, VI, XI	1,0		
5	VII, VIII, IX	0 *	IV, RM	0,9		
6			IX, X	0,8		
7			VIII	0,6		
8			VII	0,5		
9			I	0 *		

A- Septiembre 2006 - Marzo 2007

B- 2° Semestre 2006

* 0 = 100% de información

No hubo establecimientos controlados por D.S. N° 46 en las regiones I y II, ni por D.S. 609 en la región II. No se pudo hacer para las regiones VI y VIII.

En el periodo evaluado se dispone de mayores antecedentes para determinar mejor el cumplimiento de la norma D.S. N° 46 en las regiones VII, VIII, y IX, en la I región para la norma D.S. N° 90 y en las regiones I, III, IV, V, IX, X, XI y XII para el D.S. N° 609. Se dispone de menos información para evaluar el D.S. N° 46 en la XII región, en la V región para el D.S. N° 90 y en la VII región para el D.S. N° 609. La cantidad de información para evaluar una norma a nivel nacional tiene el siguiente orden decreciente: D.S. N° 609, D.S. N° 46 y D.S. N° 90.

1.2.1 Establecimientos Industriales Multados

Que un establecimiento sea multado no significa necesariamente que vaya a pagar la multa; jurídicamente todos pueden defenderse de las acusaciones a través de los recursos que entrega la ley. Las multas son “apelables” y los casos pueden estar bastante tiempo en tribunales antes de que la multa llegue a concretarse, si es que se concreta; también, hay quienes simplemente no presentan recursos y no pagan, en tal situación la Superintendencia de Servicios Sanitarios debe presentar una demanda. Las multas aplicadas por la SISS a establecimientos industriales se presentan en la tabla 13.

Si se compara la cantidad de multas cursadas (tabla 21) con el número de establecimientos que no cumplen (figura 16) da la impresión de que fueron pocas multas; más importante que la cantidad de multas es la relación entre la razón de la multa y su valor.

Podría ser conveniente que la ley considerara el valor de multa en función de la clasificación de la empresa (grande, mediana, etc.), e incluso de acuerdo a las utilidades de la empresa, especialmente cuando se trate de infracciones que pongan en peligro o afecten gravemente la salud de la población, más aún cuando deterioren un ecosistema. Con un intervalo en función de las utilidades la sanción es económicamente más equitativa.

Tabla 21 Número de Establecimientos Industriales (EI) “multados firme administrativamente” y monto de la multa, de acuerdo al motivo señalado en los informes de gestión del sector sanitario de la SISS.

Motivo multa	2004		2005		2006		Nº Multas
	UTA	Pesos *	UTA	Pesos *	UTA	Pesos *	
orden o instrucción	188	68.374.848	-	-	-	-	8
norma técnica	305	110.927.280	-	-	-	-	11
caracterización	-	-	590	223.522.680	-	-	18
riles	-	-	1.058	400.825.416	282	108.985.104	34
D.S. 46	-	-	-	-	48	18.550.656	15
D.S. 90	-	-	-	-	180	69.564.960	9
Total multas		19		41		35	

* De acuerdo al valor de la Unidad Tributaria Mensual (UTM) en diciembre de ese año (UTM x 12 = UTA).

Referencias

- Chile. Ministerio de Economía, Fomento y Reconstrucción; Subsecretaría de Economía, Fomento y Reconstrucción. 1989. Ley N° 18.902: Crea la Superintendencia de Servicios Sanitarios, 27 de Enero de 1990.
- Chile. Ministerio de Obras Públicas. 1998. Decreto Supremo N° 609: Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado. 20 de Julio de 1998.
- Chile. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República. 2002. Decreto Supremo N° 46: Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas. 17 de Enero 2003.
- Chile. Ministerio Secretaría General de la Presidencia. 2000. Decreto Supremo N° 90: Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales. 7 de Marzo de 2001.
- Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS), 2002, 2003, 2004, 2005 y 2006. Informes de Gestión del Sector Sanitario. Santiago, Chile, Superintendencia de Servicios Sanitarios. [En línea] < <http://www.siss.cl/default.asp?cuerpo=981>> [consulta: 13 Agosto 2007].
- Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS), 2007. Residuos líquidos. Santiago, Chile, Superintendencia de Servicios Sanitarios. [En línea] <www.siss.cl/default.asp?cuerpo=479> [consulta: 15 Agosto 2007].

IX ANEXO C

RESIDUOS QUITINOSOS EN CHILE

Disponibilidad de Residuos Quitinosos

La figura 17 muestra el desembarque del camarón nailon entre 1998 y 2005. La variación en el desembarque de crustáceos se debe fundamentalmente a las medidas administrativas de la Autoridad, tales como vedas y cuotas de extracción, enfocadas a la protección de los recursos.

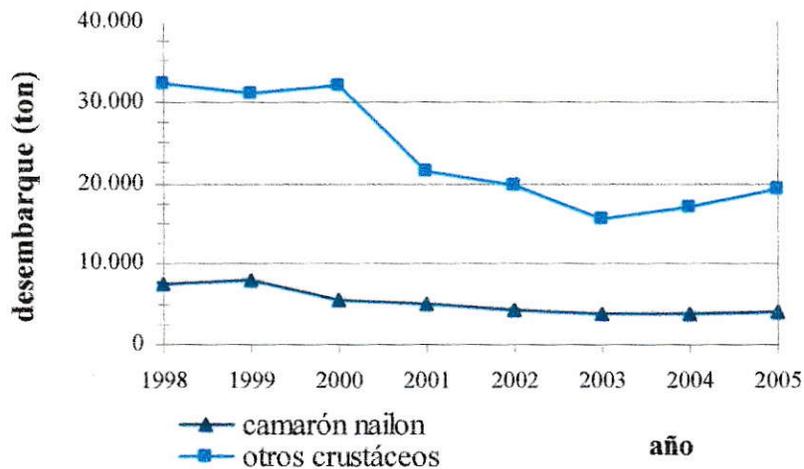


Figura 17 Desembarque total de camarón nailon (*Heterocarpus reedi*) y otros crustáceos en Chile (SERNAPESCA).

La pesca artesanal e industrial contribuye en diferentes proporciones al desembarque anual de crustáceos, como se muestra en la figura 18. Entre 1998 y 2005, el camarón nailon fue capturado en mayor proporción por el sector pesquero industrial

(72-90% del desembarque); en cambio, desde el año 2001 las otras especies de crustáceos son capturadas principalmente por el sector pesquero artesanal (79-86% del desembarque).

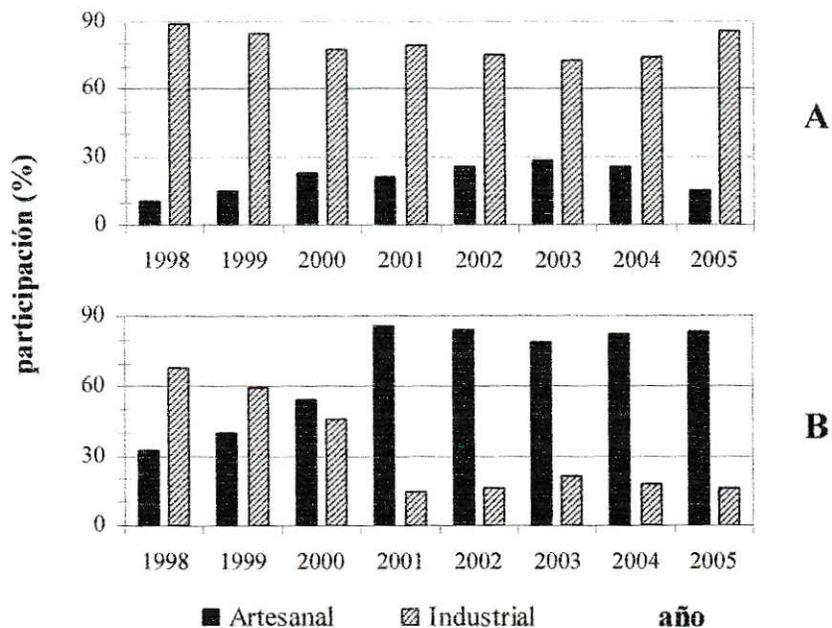


Figura 18 Participación del sector pesquero artesanal e industrial en el desembarque total de crustáceos en Chile. A) camarón nailon (*Heterocarpus reedi*); B) otros crustáceos (SERNAPESCA).

La frecuencia de captura de crustáceos en Chile se evalúa a través de un *ranking* en función de las toneladas desembarcadas anualmente por especie, como se muestra en la tabla 22. Sobre la posición 6 del *ranking* se desembarcan anualmente más de 1.000 toneladas; desde la posición 7 a la 12 del *ranking* se desembarcan anualmente entre 725 y 100 toneladas.

Tabla 22 *Ranking* de especies de crustáceos en función de las toneladas desembarcadas anualmente en Chile (SERNAPESCA).

Especie	año							
	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
A	3	2	3	3	3	2	2	3
B	5	5	6	4	4	3	4	4
C	2	3	4	5	6	5	5	5
D	6	6	5	1	2	4	3	1
E	1	1	1	6	5	6	6	6
F	4	4	2	2	1	1	1	2
G	9	7	10	11	11	11	8	9
H	14	11	12	9	8	7	9	8
I	SD	SD	SD	SD	7	8	7	11
J	7	8	7	7	9	9	10	7
K	8	9	8	8	13	10	11	10
L	10	10	9	10	10	12	12	12

* SD = Sin Desembarque (no se informó desembarque en los anuarios estadísticos de pesca)

- | | |
|---|--|
| A camarón nailon (<i>Heterocarpus reedi</i>) | G jaiba (<i>Cancer spp.</i>) |
| B centolla (<i>Lithodes santolla</i>) | H gamba (<i>Haliporoides diomedeeae</i>) |
| C langostino amarillo (<i>Cervimunida johni</i>) | I langostino enano (<i>Pleuroncodes sp.</i>) |
| D centollón (<i>Paralomis granulosa</i>) | J picoroco (<i>Austromegabalanus psittacus</i>) |
| E langostino colorado (<i>Pleuroncodes monodon</i>) | K jaiba peluda o pachona (<i>Cancer setosus</i>) |
| F jaiba marmola (<i>Cancer edwardsi</i>) | L jaiba mora (<i>Homalaspis plana</i>) |

Las posiciones de las especies en el ranking no son constantes a través del tiempo; esto podría ser un reflejo de las medidas administrativas orientadas a proteger los recursos; sin embargo, las primeras seis posiciones del ranking se distribuyen cada año entre las siguientes especies: camarón nailon, centolla, centollón, jaiba marmola, langostino amarillo y langostino colorado.

Los crustáceos se distribuyen en la elaboración de productos congelados, conservas, frescos-enfriados, y cocidos; el destino principal es la elaboración de congelados, como se muestra en la figura 19.

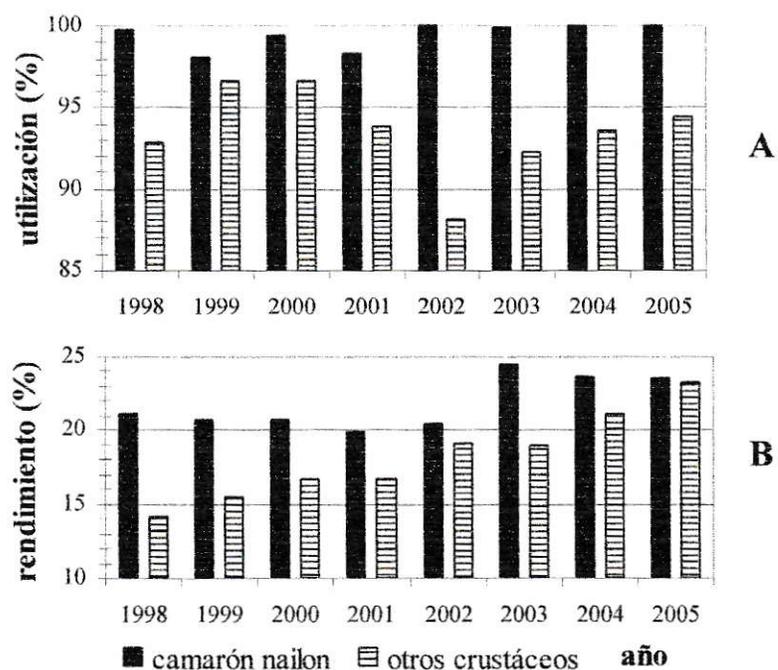


Figura 19 Camarón nailon (*Heterocarpus reedi*) y otros crustáceos como materia prima en Chile. A) porcentaje de utilización en la elaboración de congelados considerando la materia prima total anual destinada a diferentes elaboraciones; B) porcentaje de rendimiento en la producción de congelados, considerando materia prima y producción total anual (SERNAPESCA).

Entre los años 1998 y 2005, el destino principal de los crustáceos fue la elaboración de congelados, camarón nailon (98-100%), otros crustáceos (88-97%); el rendimiento de este proceso no supera el 25%. El segundo destino de los otros

crustáceos fue la producción de conservas (2-7%) con un rendimiento no superior al 24%.

La figura 20 indica que la producción de congelados para camarón nailon es mayor en las regiones IV y V; para langostino amarillo y langostino colorado en la IV Región; para centolla y centellón en la XII Región; y para jaiba marmola en las regiones X y XI.

De acuerdo a la información de SERNAPESCA, entre los años 1998 y 2005 sólo en las regiones IV, V y XI se ha informado el uso de desechos de crustáceos para la elaboración de harina; podría suponerse que en las otras regiones al residuo no le dan utilidad y simplemente se dispone en algún lugar. Dentro de los productos de harina de crustáceos que existen en el mercado mundial, se han exportado desde Chile seis tipos entre 1998 y 2007, como se muestra en la tabla 23.

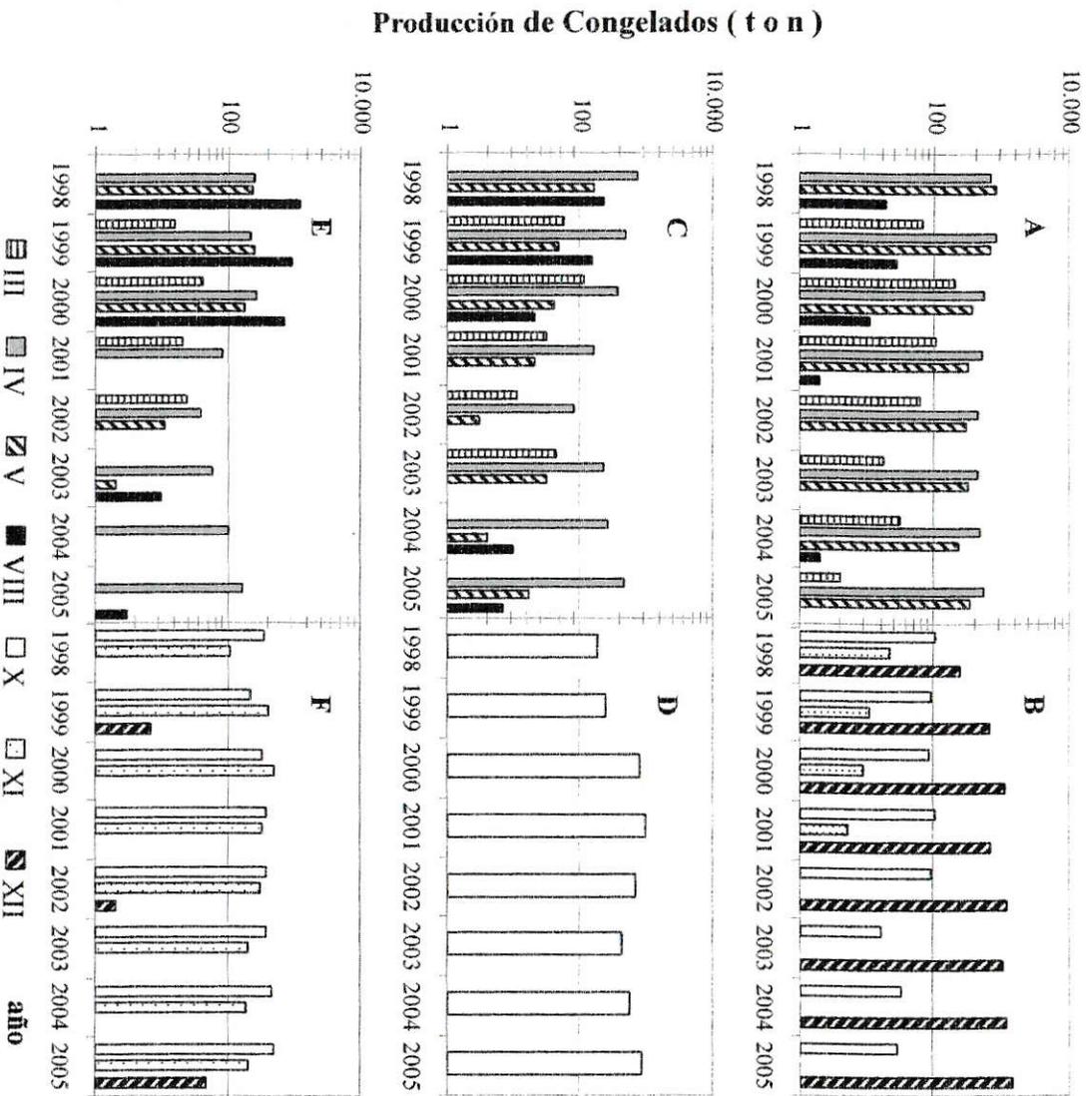


Figura 20 Producción anual de congelados de crustáceos en algunas regiones de Chile. A) camarón naíon, B) centolla, C) langostino amarillo, D) centollón, E) langostino colorado, F) jaiba marmola. (SERNAPESCA).

Tabla 23 Exportaciones chilenas de harina de crustáceo.

Producto *	año																			
	1998		1999		2000		2001		2002		2003		2004		2005		2006		2007	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
C	-	-	-	-	-	-	-	-	52,5	17.266	52,5	4.566	52,5	4.139	52,5	5.077	52,5	6.810	-	-
D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	5.320	1,2	6.000	0,01	6.000	0,2	2.625	0,043	5.100
E	3.781	555,3	3.167	557,2	5.513	572,6	4.831	585,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	475,7	55.341	515,0	693,0	1.790	574,1	752,2	696,7	525,6	749,9	366,4	794,8
G	-	-	-	-	-	-	-	-	1.322	769,3	2.261	892,1	2.528	721,1	3.546	796,1	4.904	839,6	2.783	831,6
H	-	-	-	-	-	-	-	-	247,1	646,9	-	-	-	-	231,0	841,5	119,0	899,9	243	873,8
I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,1	3.533

PROCHILE. Estadísticas de Comercio Exterior, 2007. Información de la base de datos LexisNexis, acceso disponible en ProChile. [En línea] <www.lexisnexis.com> [consulta: 15 Noviembre 2007].

A- Toneladas métricas (TM) exportadas

B- Precio \$US/TM (promedio del FOB unitario)

* Productos que de acuerdo al código SACH incluyen la harina de crustáceos

C- código 03061990

D- código 03062990. Exportaciones hasta Septiembre de 2007

E- código 23012020

F- código 23012021. Exportaciones hasta Agosto de 2007

G- código 23012022. Exportaciones hasta Septiembre de 2007

H- código 23012029. Exportaciones hasta Mayo de 2007

I- código 05080010. Exportaciones hasta Julio de 2007

X ANEXO D

PRODUCCIÓN DE COBRE Y ÁCIDO SULFÚRICO EN CHILE

En Chile, la producción total de ácido sulfúrico va en aumento. Regionalmente la cantidad de ácido sulfúrico producido descende en el siguiente orden: II, III, VI, V, I y RM, como se muestra en la figura 21. El ácido sulfúrico es relevante debido a su importancia para el desarrollo actual y futuro de la minería del cobre en Chile. Hoy existe un déficit de este insumo y se proyecta un crecimiento en su consumo y en su producción. A partir del 2010 se espera una menor demanda de ácido sulfúrico debido a una disminución de algunas operaciones mineras, dando paso a una “estabilización” de la producción en los años siguientes (Pérez, 2007).

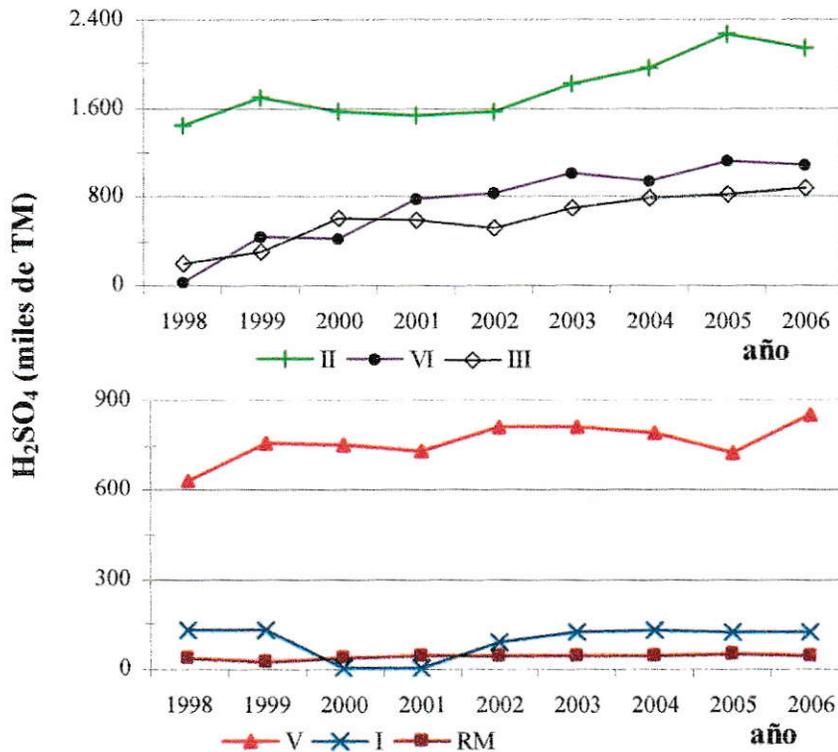


Figura 21 Producción de ácido sulfúrico en regiones de Chile (miles de toneladas métricas) (COCHILCO, 2007).

El ácido sulfúrico se utiliza en diferentes procesos industriales; en la minería para extraer (lixiviar) en forma selectiva algunos elementos como Cu, Ni, Fe y como electrólito conductor en las celdas para la refinación electroquímica del cobre,

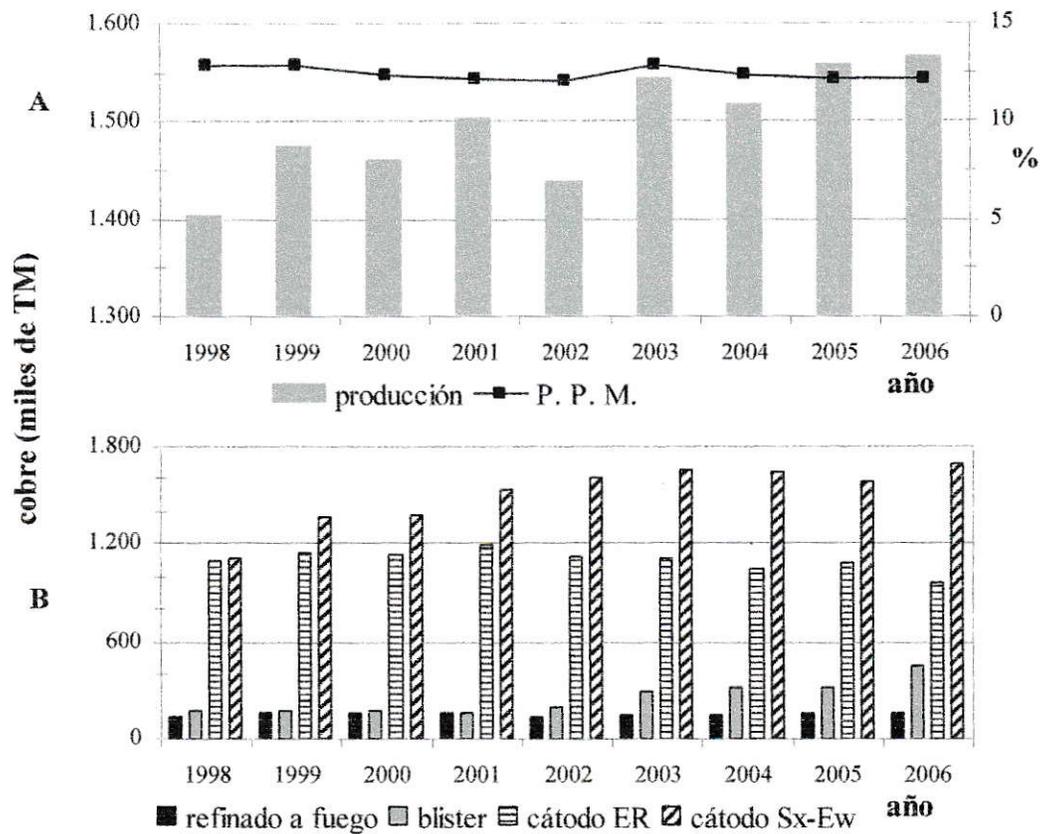


Figura 22 Producción de cobre en Chile. A) producción en fundiciones (miles de toneladas métricas) y porcentaje de participación en la producción mundial (P.P.M.); B) diferentes productos elaborados en Chile (COCHILCO, 2007).

La figura 22 muestra una leve disminución en la producción de cátodo ER y un aumento en la producción de blister y cátodo Sx-Ew. Un cátodo de cobre se puede

obtener vía pirometalúrgica (concentración – fundición - refinación), o vía hidrometalúrgica (lixiviación con ácido sulfúrico - extracción por solventes - electroobtención). El proceso hidrometalúrgico se utiliza desde la década de los 60 para la recuperación de cobre a partir de minerales oxidados de cobre, y desde los 80 para la recuperación de algunos sulfuros secundarios, principalmente la calcosina (Cu_2S). Durante los 90, este proceso se ha aplicado más debido a su menor costo de operación (Lagos, 1997). A partir del año 2001 la producción hidrometalúrgica de cobre superó a la producción de cobre por la vía pirometalúrgica (Pérez, 2007), y se debe en gran parte a que los avances tecnológicos han permitido mejorar la calidad del cátodo obtenido por Sx-Ew.