



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ANÁLISIS DE PROPUESTAS ALTERNATIVAS PARA CREAR VALOR A PARTIR DE RESIDUOS EXPLOSIVOS GENERADOS EN LOS PROCESOS PRODUCTIVOS DE ENAEX

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

PAOLA FRANCISCA RIADI SAFFIE

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

MARÍA RAMIREZ ANSELME

ÁLVARO OLIVERA NAPPA

SANTIAGO DE CHILE
2015

RESUMEN DE MEMORIA PARA
OPTAR AL TÍTULO DE:
Ingeniera Civil Química
POR: Paola Francisca Riadi Saffie
FECHA: 24/07/2015
PROF. GUÍA: Francisco Gracia
Caroca

ANÁLISIS DE PROPUESTAS ALTERNATIVAS PARA CREAR VALOR A PARTIR DE RESIDUOS EXPLOSIVOS GENERADOS EN LOS PROCESOS PRODUCTIVOS DE ENAEX

Los procesos productivos de Enaex generan residuos de carácter explosivo, los cuales, actualmente, se eliminan mediante detonación. Este método tiene asociado un costo económico, considera riesgos propios de una operación de estas características y podría generar pasivos medioambientales. Por esta razón, el objetivo principal de esta investigación es proponer métodos de reutilización adecuados de un tipo determinado de residuo explosivo generado por Enaex que, en el mejor de los casos, permitan generar valor para la empresa.

Los explosivos comerciales se agrupan en distintas familias, cada una con una composición distinta, por lo cual se realiza un análisis para seleccionar los residuos a tratar, del cual se concluye que es más conveniente recuperar los residuos de PETN generados en el estanque de acetona diluida presente en el proceso de refinería. Se solicita al laboratorio químico de la planta Río Loa de Enaex realizar una caracterización de estos residuos, del cual se concluye que sus propiedades no se encuentran dentro de las especificaciones de ningún tipo de PETN y que la cantidad neta de residuos generada en el equipo es 638,16 [kg/mes].

Para el tratamiento de estos residuos se realizan cuatro propuestas: reutilizarlos como explosivos, transformarlos en un producto fertilizante, someterlos a degradación utilizando hierro granular o microorganismos y transformarlos en un producto de uso farmacéutico. Se concluye que las alternativas más convenientes de implementar son la primera y la segunda. La tercera alternativa es una opción segura, económica y amigable con el medio ambiente; sin embargo, no se obtiene un producto con rentabilidad económica, a menos que se utilice hierro granular. La cuarta alternativa podría resultar poco conveniente. De todas formas, los métodos anteriores permiten eliminar el riesgo asociado a la detonación y la contaminación al medio ambiente y, en algunos casos, obtener un producto con rentabilidad económica. Sin embargo, para realizar una elección adecuada es necesario realizar las pruebas correspondientes y una evaluación económica más fina de cada una, considerando de forma prioritaria la seguridad de la operación.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis papás Carlos y Pilar por siempre confiar en mí y por su constante preocupación y apoyo a lo largo de toda mi vida. A mis hermanas Fran y Caro por escucharme, acompañarme y alegrar mis días. A Genaro por acompañarme durante esta etapa, siempre dándome ánimo para avanzar, apoyándome incondicionalmente en los momentos difíciles y celebrando conmigo en los momentos felices.

A mis amigos de la Universidad: Cata, Carlitos, Coni, Joaco, Fede, Edo, Fanny y Nata por guiarme y apoyarme en los momentos difíciles, además de hacer más alegres mis días, tanto dentro como fuera de la Universidad. Gracias por esos inolvidables almuerzos al lado del edificio de química, los momentos compartidos en los congresos y paseos, y por los almuerzos de sushi mientras estuve en Enaex.

A mis amigas de Bachi: Cata, Fabi, Bea y Maca por acompañarme desde que entré a la Universidad, por su apoyo incondicional y por todos los momentos que hemos vivido juntas. Espero que sean muchos más.

A las personas de Enaex que estuvieron presentes en esta etapa: a Renato por darme la oportunidad de realizar mi memoria en la empresa, por su apoyo y orientación, a René por orientarme y ayudarme a ordenar mis ideas y a mi amigo Matías por acompañarme y aconsejarme. También quiero agradecer al resto de las personas de la empresa, tanto de Santiago como de Río Loa, que me entregaron la información necesaria para el desarrollo de este trabajo.

Finalmente, quisiera agradecer a los Profesores Francisco y Álvaro por su orientación y por ayudarme a mejorar esta memoria. También a Gina por su gran disposición y por ayudarme con los trámites necesarios para el desarrollo de este trabajo.

Tabla de Contenido

<u>1 INTRODUCCIÓN</u>	<u>1</u>
1.1 LA EMPRESA	1
1.2 MOTIVACIÓN Y PROBLEMÁTICA.....	2
1.3 OBJETIVOS.....	2
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	2
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1.4 DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ESTADO DEL ARTE	3
1.4.1 QUEMA A CIELO ABIERTO	3
1.4.2 DETONACIÓN A CIELO ABIERTO	3
1.4.3 DETONACIÓN CERRADA.....	3
1.4.4 COMBUSTIÓN EN LECHO FLUIDIZADO.....	4
1.4.5 INCINERACIÓN EN HORNO ROTATORIO	4
1.4.6 INCINERACIÓN MÓVIL.....	4
1.4.7 HIDROGENÓLISIS	4
<u>2 MARCO TEÓRICO.....</u>	<u>5</u>
2.1 EXPLOSIVOS Y CONCEPTOS GENERALES	5
2.1.1 DESCOMPOSICIÓN DE UNA CARGA EXPLOSIVA.....	6
2.1.2 BALANCE DE OXÍGENO	9
2.1.3 PROPIEDADES DE LOS EXPLOSIVOS.....	9
2.1.4 CLASIFICACIÓN DE EXPLOSIVOS	13
2.1.5 TIPOS DE EXPLOSIVOS	15
2.2 RESIDUOS GENERADOS Y DISPOSICIÓN.....	19
2.3 TETRANITRATO DE PENTAERITRITOL (PETN).....	21
2.3.1 OBTENCIÓN Y TRANSPORTE DEL PETN.....	23
2.4 PROCESOS PRODUCTIVOS QUE GENERAN RESIDUOS DE PETN	24
2.4.1 NITRACIÓN DEL PENTAERITRITOL.....	24
2.4.2 REFINERÍA DEL PETN	26
<u>3 SELECCIÓN DE LA FAMILIA DE RESIDUOS A TRATAR.....</u>	<u>29</u>
<u>4 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.....</u>	<u>33</u>
4.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	33
4.2 METODOLOGÍA	34
4.2.1 TOMA DE LA MUESTRA	34
4.2.2 MEDICIÓN DE PARÁMETROS	36

4.3	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PETN	38
5	<u>PROPUESTAS PARA LA REUTILIZACIÓN DEL PETN RESIDUAL</u>	42
5.1	REUTILIZACIÓN COMO EXPLOSIVO	42
5.2	TRANSFORMACIÓN DE RESIDUOS DE PETN EN UN LÍQUIDO FERTILIZANTE ..	42
5.2.1	COMPARACIÓN ENTRE LA FUENTE AMONIACAL Y LA NÍTRICA.....	43
5.2.2	PROCESO DE HIDRÓLISIS ALCALINA Y REVEGETACIÓN DE SUELOS CON PETN	44
5.3	RECUPERACIÓN DE PETN PARA LA VENTA A LABORATORIOS FARMACÉUTICOS	46
5.3.1	MECANISMO DE ACCIÓN	47
5.3.2	VENTAJAS SOBRE OTROS NITRATOS	48
5.3.3	OFERTA DE FÁRMACOS A BASE DE NITRATOS EN EL MERCADO	48
5.3.4	RECUPERACIÓN DE RESIDUOS.....	50
5.4	DEGRADACIÓN DE PETN	50
5.4.1	DEGRADACIÓN DE PETN CON HIERRO GRANULAR	51
5.4.2	BIODEGRADACIÓN DE PETN.....	52
5.4.3	PROPUESTA DE TRATAMIENTO PARA LOS RESIDUOS DE PETN	54
6	<u>DISCUSIÓN.....</u>	56
7	<u>CONCLUSIONES</u>	58
8	<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	60
9	<u>ANEXOS</u>	65
9.1	ANEXO A: PROPIEDADES DE LOS EXPLOSIVOS ENCARTUCHADOS [9]	65
9.2	ANEXO B: PROPIEDADES DE LOS EXPLOSIVOS A GRANEL [9]	66
9.3	ANEXO C: CANTIDADES GENERADAS DE CADA UNO DE LOS RESIDUOS	
	EXPLOSIVOS DE ÉNAEX.	67
9.4	ANEXO D: PROPIEDADES DEL PETN [19] [20].....	67
9.5	ANEXO E: FICHAS TÉCNICAS DEL PETN	68
9.5.1	PETN TIPO BOOSTER.....	68
9.5.2	PETN TIPO E.....	69
9.6	ANEXO F: TABLA DE CONVERSIÓN DE MALLA HASTA MICRONES [27]	70
9.7	ANEXO G: MEMORIA DE CÁLCULO	72
9.7.1	CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES DE GANANCIA/PÉRDIDA DE LOS PRODUCTOS DE ÉNAEX PERTENECIENTES A MATRICES Y PETN.	72
9.7.2	CÁLCULO DE LA MASA NETA DE RESIDUOS DE PETN GENERADOS EN EL ESTANQUE DE ACETONA DILUIDA.....	72
9.7.3	CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS NITRATOS	73

9.7.4 ESTIMACIÓN DE LOS PRECIOS DE LOS EQUIPOS PRINCIPALES DE LAS ALTERNATIVAS73

Índice de Figuras

FIGURA 1: FAMILIAS DE EXPLOSIVOS [7].....	5
FIGURA 2: DESARROLLO DE UNA DETONACIÓN [10].	8
FIGURA 3: PROCESO DE DETONACIÓN DE UNA CARGA EXPLOSIVA. LA ONDA DE REFLEXIÓN REDUCE LA ZONA DE REACCIÓN PRIMARIA [10].....	8
FIGURA 4: EXPLOSIVO TRONEX PLUS DE ENAEX, CORRESPONDIENTE A UNA DINAMITA SEMI GELATINA [13].	16
FIGURA 5: PRODUCTO EMULEX DE ENAEX, CORRESPONDIENTE A UNA EMULSIÓN [13]....	17
FIGURA 6: ACUAGEL DE ENAEX [13].	18
FIGURA 7: NITROCARBONITRATOS [13].....	18
FIGURA 8: ROMPEDORES CÓNICOS DE ENAEX [13].	19
FIGURA 9: RESIDUOS DE PETN ENVASADOS EN SACOS ALMACENADOS EN RECIPIENTES CON AGUA.....	20
FIGURA 10: EL PETN CORRESPONDE A CRISTALES BLANCOS CON FORMA TETRAGONAL. ..	21
FIGURA 11: ESTRUCTURA QUÍMICA DEL TETRANITRATO DE PENTAERITRITOL (PETN).	22
FIGURA 12: DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE NITRACIÓN DEL PENTAERITRITOL. .	26
FIGURA 13: DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE REFINERÍA DEL PETN.	28
FIGURA 14: ESTANQUE DE ACETONA DILUIDA.	33
FIGURA 15: PARTE INFERIOR DEL ESTANQUE DE ACETONA DILUIDA.....	34
FIGURA 16: ESQUEMA DE TOMA DE MUESTRAS DEL ESTANQUE DE ACETONA DILUIDA. LAS FLECHAS INDICAN LA ENTRADA Y SALIDA DE ACETONA.....	35
FIGURA 17: MUESTRA DE RESIDUOS EXTRAÍDOS DEL ESTANQUE DE ACETONA DILUIDA....	35
FIGURA 18: PROCESO DE AMONIFICACIÓN [30].....	43
FIGURA 19: PROCESO DE NITRIFICACIÓN [30].	43
FIGURA 20: MECANISMO DE ACCIÓN DEL PETN.	47
FIGURA 21: REACCIONES PROPUESTAS PARA LA DEGRADACIÓN DE PETN CON HIERRO GRANULAR [49].	52
FIGURA 22: REACCIONES CATALIZADAS POR LA PETN-REDUCTASA [51].	53
FIGURA 23: ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS METABOLITOS FORMADOS EN EL CRECIMIENTO DE ENTEROBACTER CLOACAE PB2 CON PETN COMO ÚNICA FUENTE DE NITRÓGENO [51].....	54

Índice de Gráficos

GRÁFICO 1: PRODUCCIÓN DE LOS EXPLOSIVOS PERTENECIENTES A LA FAMILIA DE LAS DINAMITAS EN ENAEX EN EL PERÍODO COMPRENDIDO ENTRE LOS AÑOS 2012 Y 2014. SE CONSIDERAN LOS PRODUCTOS TRONEX PLUS, SOFTRON, SAMSONITA, PERMICARB, AMONGELATINA Y MASTER MIX.	31
---	----

Índice de Tablas

TABLA 1: PORCENTAJES DE GANANCIA/PÉRDIDA UNITARIOS PROMEDIO DEL AÑO 2014 PARA LAS MATRICES DE ÉNAEX.	29
TABLA 2: PORCENTAJES DE GANANCIA UNITARIOS PROMEDIO DEL AÑO 2014 PARA LOS DOS TIPOS DE PETN FABRICADOS EN ÉNAEX.	32
TABLA 3: RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE RESIDUOS DE PETN PROVENIENTES DEL ESTANQUE DE ACETONA DILUIDA.	39
TABLA 4: DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA PROMEDIO Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS RESIDUOS [27].	40
TABLA 5: COMPARACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE DE PARTÍCULAS RETENIDAS EN CADA MALLA CON LOS REQUERIMIENTOS PARA EL PETN DE TIPO BOOSTER.	40
TABLA 6: COMPARACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE DE PARTÍCULAS RETENIDAS EN CADA MALLA CON LOS REQUERIMIENTOS PARA EL PETN DE TIPO E.	41
TABLA 7: FÁRMACOS A BASE DE NITRATOS QUE SON FABRICADOS EN CHILE [40].	49

1 INTRODUCCIÓN

1.1 LA EMPRESA

Enaex S.A., filial de Sigdo Koppers S.A., es una compañía productora, comercializadora y distribuidora de una completa gama de explosivos y agentes de voladura para ser utilizados en la industria minera, obras civiles, prospección sísmica y aplicaciones específicas. Es la empresa más importante en Chile y Latinoamérica en la prestación de servicios integrales de fragmentación de roca; además, es el tercer productor de nitrato de amonio a nivel mundial. [1]

Enaex S.A. se fundó en 1920 y actualmente posee su oficina central en la Región Metropolitana. El resto de ellas se ubica en Antofagasta, Copiapó y en Argentina. Sus plantas productoras son [2]:

- Planta de Nitrato de Amonio (Prillex América)
- Planta de Dinamita y Explosivos (Río Loa)
- Planta de Anfo y Centro de Distribución (Punta Teatinos)
- Planta de Sistemas de Iniciación (Río Loa)
- Planta de Anfo y Centro de Distribución (Olavarría)

Además de estas plantas, Enaex posee plantas de servicio, ubicadas en los yacimientos y en las faenas de obras civiles de los clientes. Estas plantas son esenciales para el desarrollo exitoso del servicio de voladura.

La Visión de Enaex es "ser la empresa de mayor prestigio mundial en Nitrato de Amonio de Alta Calidad y servicios relacionados". Su Misión es [1]:

"Crecer junto a nuestros clientes, suministrando Nitrato de Amonio, químicos asociados y servicios a la minería de Alta Calidad.

Entregar estándares de nivel mundial en seguridad, confiabilidad y servicios innovadores.

Tener presencia global con liderazgo en Latino América.

Generar valor a nuestros accionistas y trabajadores.

Ser reconocidos como una empresa respetuosa con las comunidades aledañas y el medio ambiente."

1.2 MOTIVACIÓN Y PROBLEMÁTICA

Como consecuencia del tipo de productos que fabrica la empresa Enaex, sus procesos productivos generan residuos que tienen el carácter de explosivos; razón por la cual éstos necesitan un tratamiento especial para ser eliminados o reutilizados.

Los residuos explosivos son aquellos que tienen una constante de explosividad igual o mayor a la del dinitrobenceno, o que son capaces de producir una reacción detonante o explosiva a 25 [°C] y presión de 1,03 [kg/cm²] [3].

El método utilizado actualmente por la empresa para disponer los residuos explosivos es la detonación. Éste tiene asociado un costo económico, considera riesgos propios de una operación de estas características y podría generar pasivos medioambientales.

Debido a lo anterior, el presente trabajo de título consiste en realizar una búsqueda bibliográfica para crear propuestas de reutilización para un tipo particular de residuo explosivo, seleccionado en función de un análisis de las distintas familias de explosivos; con el fin de evitar en la mayor medida posible los procedimientos destructivos que en vez de generar valor provocan costos, además de tener impactos ambientales negativos asociados al generar nuevos productos no deseados.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Proponer métodos de reutilización adecuados de un tipo determinado de residuo explosivo generado por Enaex, previamente seleccionado, que sean mejores al método de disposición utilizado actualmente en la empresa, desde el punto de vista de la seguridad, económico y medio ambiental; generando, en el mejor de los casos, valor para la empresa.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Levantar el estado del arte sobre los diferentes métodos que existen actualmente de disposición de residuos explosivos.
2. Seleccionar un tipo determinado de residuo explosivo a tratar y realizar una caracterización de éste.

3. Proponer, en base a una búsqueda bibliográfica, alternativas para el tratamiento del tipo de residuo explosivo seleccionado, evitando los procedimientos destructivos y, de esta forma, generar valor para la empresa.

1.4 DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ESTADO DEL ARTE

Actualmente, existen diversas tecnologías para la disposición de residuos explosivos, entre las cuales se encuentran [4] [5]:

1.4.1 Quema a cielo abierto

Corresponde a uno de los métodos más comunes, utilizado para todo tipo de residuos explosivos. Los residuos son quemados en el suelo desnudo, encendiendo el fuego con ayuda de un combustible líquido u otro medio inflamable. Si se trata de pequeñas cantidades, los residuos se queman sin exceder los 500 [°C] y los productos no se queman completamente. Sin embargo, si se utiliza una masa mayor de residuos, la temperatura será mayor y la combustión podría transformarse en una detonación. Como variante a este método, los residuos pueden ser quemados en un pozo de cemento.

1.4.2 Detonación a cielo abierto

Este método también es comúnmente utilizado. Se inicia la detonación utilizando una carga explosiva, con lo cual los productos son degradados químicamente de forma más completa que utilizando el método anterior. Además, su utilización no requiere disminuir el tamaño de los residuos. Sin embargo, el proceso provoca la dispersión de partículas de polvo de metal pesado sobre una amplia zona, lo que se traduce en contaminación del aire y suelo.

1.4.3 Detonación cerrada

Este método es similar al caso de la detonación a cielo abierto; sin embargo, se diferencia en que ésta se realiza en una cámara cerrada, lo cual permite controlar las emisiones al medio ambiente. Requiere de una

disminución de tamaño de los residuos en caso de que tengan un gran tamaño.

1.4.4 Combustión en lecho fluidizado

En este método se hace pasar un flujo de aire caliente a través de un lecho empacado compuesto de, por ejemplo, óxido de silicio. Las partículas del lecho flotan y actúan como un líquido debido a la acción del flujo de aire. El combustible se inyecta en forma de finas gotas para garantizar su mezcla con el aire. Además, se puede utilizar un catalizador para facilitar la descomposición de explosivos y evitar la formación de NO_x .

1.4.5 Incineración en horno rotatorio

El horno rotatorio consiste en un tambor cilíndrico rotatorio de paredes gruesas y de acero refractario, que está inclinado entre 3° y 5° con respecto a la horizontal. Los residuos sólidos se alimentan en la parte superior y la rotación lenta del tambor provoca que éstos bajen a través de él. Cuando alcanzan la parte inferior del tambor, los residuos están quemados y salen de éste. Cabe destacar que este método requiere de un tratamiento previo de los residuos.

1.4.6 Incineración móvil

En este método se utilizan hornos móviles especiales. Los residuos se alimentan de manera discontinua en un contenedor fuerte y quemados de manera indirecta. Este contenedor puede resistir las detonaciones de los residuos y, en caso de que los residuos sean muy grandes, se debe disminuir su tamaño.

1.4.7 Hidrogenólisis

Este método contempla el uso de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo que puede ser níquel soportado en Tierra de Diatomeas. Es un método simple y económico [6].

2 MARCO TEÓRICO

2.1 EXPLOSIVOS Y CONCEPTOS GENERALES

Existen tres categorías de productos explosivos utilizados en la tronadura [7]: mecánicos, nucleares y químicos (Figura 1). Los explosivos mecánicos son aquellos que utilizan energía mecánica para fragmentar la roca, y ya no se utilizan en minería. Por otro lado, los explosivos nucleares son aquellos que utilizan energía nuclear para fragmentar la roca y, debido al alto riesgo que conlleva el uso de este tipo de energía, tampoco se utilizan en minería actualmente.



Figura 1: Familias de explosivos [7].

Los explosivos químicos son sustancias o compuestos que, debido a una causa externa (por ejemplo, calor), son susceptibles a descomponerse mediante una reacción de óxido-reducción y de manera rápida y violenta; generando gases a temperatura y presión muy elevadas, además de una gran cantidad de energía, la cual es capaz de fragmentar la roca debido a la fuerza ejercida sobre las paredes de la zona de perforación. [8] Estos explosivos están compuestos por una mezcla de elementos combustibles y oxidantes. La mayoría de ellos utiliza nitratos como oxidantes, siendo el

nitrate de amonio el material básico de fabricación. También puede utilizarse nitrate de sodio, calcio, potasio y algunos inorgánicos, como aminos y hexaminas. Por otro lado, la parte combustible corresponde a compuestos que contienen hidrógeno y carbono. La reacción de estos elementos con el oxígeno de la parte oxidante son los responsables de la gran liberación de energía [9]. Los explosivos químicos son los que se utilizan en minería en la actualidad.

Dentro de los explosivos químicos se tienen los altos explosivos y los agentes de tronadura, los cuales liberan energía de choque y energía de gas. La diferencia entre ambos radica en que los primeros detonan mediante un detonador y los segundos necesitan otro producto explosivo para detonar.

En la categoría de altos explosivos se encuentran las dinamitas y las suspensiones. Las dinamitas son aquellas que están formadas principalmente por nitroglicerina y las suspensiones, aquellas que están compuestas por nitrate de amonio, sensibilizadores, combustibles, aluminio y agua.

En los agentes de tronadura se tienen los nitrocarbonitratos, que corresponden a agentes de tronadura secos. Su nombre comercial es anfo y su componente principal es el nitrate de amonio, que se presenta en forma de pequeñas perlas llamadas "prill", lo cual entrega al explosivo una mayor resistencia al agua.

Existen dos tipos de explosivos: los moleculares y los compuestos. Los primeros son aquellos que poseen el oxígeno y el combustible dentro de las mismas moléculas y, de esta forma, la reacción resulta ser extremadamente rápida y completa. Un ejemplo de este tipo es el trinitrotolueno (TNT). Los explosivos compuestos, en cambio, poseen el oxígeno y el combustible en compuestos diferentes dentro del explosivo, lo cual provoca que la reacción sea más lenta que en el caso anterior. Ejemplos de este tipo de explosivos es el anfo, las emulsiones y los acuageles [9].

2.1.1 Descomposición de una carga explosiva

La forma en que se desarrolla la descomposición de una carga explosiva depende de su naturaleza, de las condiciones externas y de la forma de iniciación. Con respecto a esto, existen tres procesos distintos: la combustión, la deflagración y la detonación; las cuales se explican a continuación.

2.1.1.1 Combustión

La combustión comprende una reacción química lenta en la que se produce liberación de calor, el cual puede ser percibido o no serlo [10].

2.1.1.2 Deflagración

La deflagración se refiere a la propagación de una reacción química a través del material explosivo a baja velocidad (no mayor a 1.000 [m/s]) y, por ende, no se producen ondas de choque significativas ni fracturación de la roca [10] [11].

2.1.1.3 Detonación

La detonación corresponde a la propagación de una reacción química a través del material explosivo a una velocidad mayor que la del sonido en el mismo material. Los gases generados por este proceso poseen temperaturas que van desde los 3.000 a 7.000 [°F] y presiones muy altas (desde 20 a 100 [Kbar]), los cuales se expanden rápidamente. Como consecuencia, se genera una onda de choque a través del explosivo [11].

En primer lugar, se debe proporcionar energía de iniciación a la carga explosiva, es decir, suministrar en un punto de éstos un nivel determinado de energía por unidad de volumen. La forma en que se realice esto va a depender del explosivo a detonar. Esto genera una gran cantidad de gases a temperatura y presión elevadas, y la turbulencia de estos gases produce la onda de choque que se propaga a través de la masa del explosivo. Esta onda posee la energía necesaria para activar las moléculas que componen el explosivo, provocando una reacción en cadena [10].

Si la presión de estos gases actúa sobre la masa sin detonar, su efecto sumado al de la presión de la onda de choque provoca que la deflagración pase a ser una detonación. Si, por el contrario, la onda de presión de los gases se propaga en sentido contrario a la masa de explosivo sin detonar, se produce un régimen de deflagración lenta, lo cual podría ralentizar la reacción explosiva al nivel de detener la detonación por pérdida de energía de la onda de choque (Figura 2) [10].

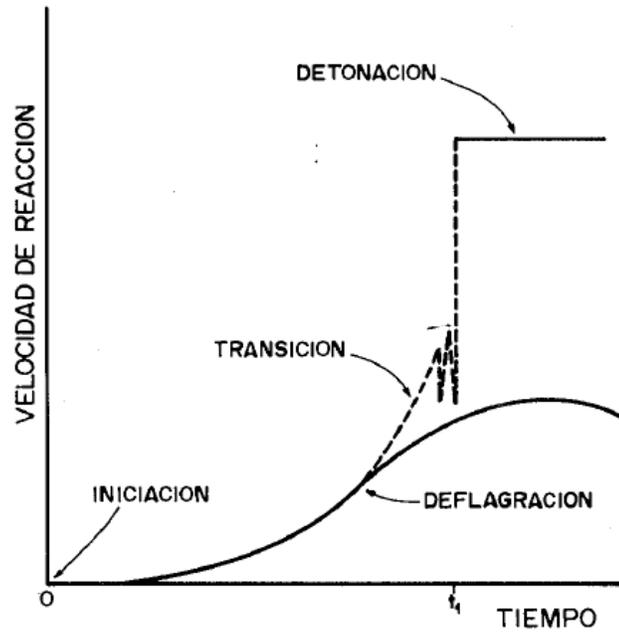


Figura 2: Desarrollo de una detonación [10].

Como se ve en la Figura 3, la onda de choque viaja a través del explosivo en la zona de reacción primaria y termina en el plano Chapmamt-Jouget (C-J), detrás del cual se encuentran los gases que son producto de la reacción. El plano C-J se mueve a alta velocidad, llamada velocidad de detonación; en cambio, los productos de la reacción se mueven con una velocidad que corresponde a 0,25 veces la velocidad de detonación [10].

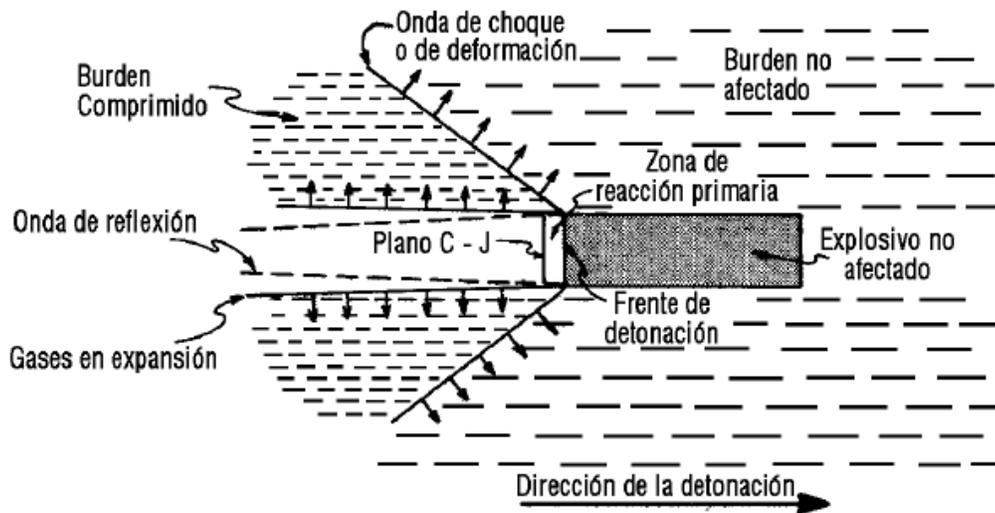


Figura 3: Proceso de detonación de una carga explosiva. La onda de reflexión reduce la zona de reacción primaria [10].

2.1.2 Balance de oxígeno

El balance de oxígeno en un explosivo se refiere a la diferencia entre los átomos de oxígeno entregados por los elementos oxidantes y los requeridos por los reductores, para generar los productos que liberan energía en la detonación; expresada en un porcentaje [12].

Para que en la reacción se obtenga la máxima energía, los componentes de los explosivos (hidrógeno, carbono y nitrógeno) deben oxidarse completamente para generar agua, dióxido de carbono y dióxido de nitrógeno. Para que ocurra lo anterior, en la detonación debe haber un balance de oxígeno equilibrado, es decir, todo el oxígeno presente en la reacción debe ser consumido, con lo cual aparecerán humos grises claros. La mayoría de los explosivos, a excepción de la nitroglicerina y el nitrato de amonio, poseen un déficit de oxígeno y éstos no utilizan el oxígeno atmosférico [8] [10].

En caso de que exista un balance de oxígeno negativo, luego de la detonación quedará carbono libre y se formarán gases tóxicos (carbono y monóxido de carbono, además de nitrógeno), lo cual queda en evidencia por la aparición de humos grises oscuros. Si, por el contrario, el balance de oxígeno es positivo, el oxígeno en exceso reaccionará con el nitrógeno, provocando la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x), que también corresponden a gases tóxicos y, como consecuencia de esto, se producirán humos rojizos y amarillos. En ambos casos la energía de la reacción será inferior a la máxima [13].

2.1.3 Propiedades de los explosivos

Las propiedades de los explosivos químicos permiten seleccionar el indicado según los requerimientos de la operación a realizar, considerando tanto las características ambientales como las características de desempeño del explosivo. Las propiedades que se mencionan a continuación corresponden a aquellas que permiten seleccionar el explosivo a utilizar según las condiciones ambientales.

2.1.3.1 Sensibilidad

La sensibilidad mide la capacidad de un explosivo de propagar una detonación estable a lo largo de toda carga. Para determinarla se debe definir el diámetro crítico, que corresponde al diámetro mínimo que debe tener la columna explosiva para que la reacción se propague de manera estable, a través de ella, en la detonación [14]. La sensibilidad se divide en

dos categorías, dependiendo de la acción exterior producida en el explosivo. Una de ellas es por acción controlada, que se refiere a la capacidad del explosivo para detonar por un iniciador. La otra es por acción incontrolada, que se refiere a la facilidad que tiene el explosivo para detonar debido al calor, la fricción, impacto o choque [10]. A continuación, se describe esta propiedad para cada uno de los casos mencionados:

Sensibilidad a la iniciación: Para ser detonados por un iniciador adecuado, es necesario que los explosivos tengan una suficiente sensibilidad. Esta característica varía según el tipo de producto y una clasificación utilizada es: explosivos sensibles al detonador nº8 (cap sensitives) y los no sensibles al detonador nº8 (non cap sensitives). El detonador nº8 es el más utilizado y tiene una carga de 2 [g], ya sea de una mezcla de fulminato de mercurio (80%) y clorato potásico (20%) o de pentrita prensada [10].

Sensibilidad al choque y a la fricción: Es importante conocer este tipo de sensibilidad del explosivo para asegurar que éste no detone durante su almacenamiento o transporte [10].

Sensibilidad al calor: Se refiere a la facilidad con que el explosivo detona debido a un aumento de temperatura. Se llama "punto de ignición" a la temperatura en que el explosivo experimenta una deflagración o pequeña explosión, al ir aumentando su temperatura de forma gradual [10].

2.1.3.2 Resistencia a la temperatura

El almacenamiento de explosivos a temperaturas extremas puede afectar el desempeño de éstos. La exposición a temperaturas sobre los 32,2 [°C] puede provocar que el explosivo se descomponga lentamente y sus propiedades varíen, lo que conlleva una disminución de su vida útil [14].

2.1.3.3 Ciclado del nitrato de amonio

El efecto de ciclado se refiere al cambio de forma de los cristales de un material como consecuencia de las variaciones de temperatura. Este fenómeno puede provocar que el nitrato de amonio se rompa en cristales de menor tamaño, aumentando su densidad y, por ende, provocando que aumente la energía por unidad de volumen. Esto hace que el nitrato de amonio se vuelva impredecible y peligroso, afectando el desempeño de cualquier explosivo que contenga este compuesto. El ciclado ocurre cuando se tienen temperaturas menores a -18,8 [°C] y mayores a 32,2 [°C] en condiciones normales [14].

2.1.3.4 Resistencia al agua

La resistencia al agua corresponde a la capacidad del explosivo de mantener sus características al tener un contacto prolongado con tal compuesto y, así, no sufrir alteraciones en su desempeño. El ingreso de agua al explosivo provoca una disminución de su sensibilidad, eficiencia y energía de reacción, incluso hasta el punto en que éste no sea capaz de detonar [10].

Existen dos tipos de resistencia al agua: interna y externa. La resistencia interna está dada por la composición misma del explosivo y la externa, por el envoltorio o cartucho donde está ubicado el explosivo [13].

Los explosivos que contienen nitrato de amonio (por ejemplo, el anfo) poseen una baja resistencia al agua, ya que el nitrato de amonio es soluble en agua. Por esta razón, este tipo de explosivos debe ubicarse en un cartucho o envoltorio que le otorgue esta resistencia. En cambio, la presencia de nitroglicerina aumenta la resistencia al agua del explosivo [10].

El resto de los explosivos no son completamente resistentes al agua y se califican en términos cualitativos con la siguiente escala de clasificación: Nula, Limitada, Buena, Muy buena y Excelente. La clasificación Nula indica que el explosivo no tiene ninguna resistencia al agua y Excelente garantiza que el explosivo puede ser expuesto al agua durante un tiempo superior a 12 horas sin sufrir alteraciones [10].

Cabe destacar que, a mayor resistencia al agua del explosivo, mayor es su precio [14]. Las alteraciones de un explosivo, ya sea debido al efecto del agua o por otras razones, se evidencian en el color café rojizo o amarillo de los humos en la detonación. Para evitar que ocurra esto, se debe seleccionar un explosivo con mayor resistencia al agua o agregarle un empaque externo que mejore esta característica.

Por otro lado, las propiedades de los explosivos que tienen que ver con su desempeño se describen a continuación.

2.1.3.5 Velocidad de detonación (VOD)

Corresponde a la velocidad con la cual la onda de detonación viaja a lo largo de la carga explosiva, la cual supera la del sonido a través del mismo material, y define el ritmo de liberación de energía [10]. Su valor se ubica entre 1.500 a 7.500 [m/s] (Anexo A y B) y puede ser medida utilizando un equipo llamado Microtrap [13] [14].

La velocidad de detonación aumenta con el diámetro de carga y con el grado de confinamiento. También aumenta con la densidad, sin embargo, esto ocurre hasta cierto punto, llamado "densidad crítica", momento a partir del cual el explosivo comienza a insensibilizarse y, con ello la velocidad de detonación disminuye [10].

Esta característica también depende de la composición y homogeneidad del explosivo, de la iniciación, del balance de oxígeno y de la temperatura inicial.

2.1.3.6 Presión de detonación (PD)

Esta característica se refiere a la sobrepresión del explosivo al paso de las ondas de detonación y también corresponde a un criterio de selección del explosivo para la tronadura [9]. Determina la energía cinética generada por la onda de choque, llamada energía de choque.

La presión de detonación está relacionada tanto con la densidad del explosivo como de su velocidad de detonación. La ecuación 1 muestra una relación aproximada [9]:

$$PD = 2,5 * \rho * VOD^2 \quad (1)$$

Donde PD es la presión de detonación en KPa, ρ es la densidad del explosivo en g/cm³ y VOD su velocidad de detonación en m/s. La presión de detonación de los explosivos comerciales varía entre 500 y 1.500 [MPa] [10].

2.1.3.7 Densidad

La densidad corresponde a la masa de explosivo por unidad de volumen y determina el peso de éste que puede cargarse dentro de una perforación, ya que está relacionada con la presión y velocidad de detonación. Esta propiedad se utiliza para calcular los parámetros de diseño de las tronaduras y usualmente se expresa en términos de gravedad específica, definida como la relación entre la densidad del explosivo y la del agua [14].

En el caso de los explosivos comerciales, la densidad varía entre 0,8 a 1,6 [g/cm³] [10]. Una mayor densidad implica una mayor presión de detonación, lo cual tendrá como consecuencia una mayor energía liberada por el producto al ser detonado y, por ende, una fragmentación de roca más fina. Su valor depende, también, de la naturaleza de los componentes del

explosivo, de la granulometría de éstos y de la presencia de elementos modificadores de la densidad; por ejemplo microesferas.

2.1.3.8 Flamabilidad

La flamabilidad de un explosivo se refiere a la facilidad que tiene éste para ser iniciado mediante calor o flama. Es una característica importante a considerar tanto en el almacenamiento, como en el transporte y uso del explosivo [14]. La mayoría de las dinamitas son muy flamables y su combustión puede ser transformada en una detonación si es que ésta se realiza en un espacio confinado. En cambio, a los hidrogeles y emulsiones se debe aplicar una llama de forma continua para mantener la combustión en un espacio abierto. Cabe destacar que esta característica es diferente a la sensibilidad por calor.

2.1.3.9 Potencia

La potencia de un explosivo se refiere a la máxima energía disponible del explosivo para producir la fragmentación y desplazamiento de la roca. Existen dos formas de expresar la potencia: Potencia relativa por peso (Relative Weight Strength) y Potencia relativa por volumen (Relative Bulk Strength), utilizando como referencia la de un explosivo determinado, por ejemplo, la del anfo [10]. La potencia depende tanto de las características del explosivo como de las condiciones del terreno.

2.1.4 Clasificación de explosivos

Los explosivos pueden ser clasificados de acuerdo a distintos criterios: según su velocidad de propagación, según la energía de iniciación requerida, según su composición química y según su velocidad de reacción.

2.1.4.1 Según velocidad de propagación

Dependiendo de la velocidad con que se propague la reacción química en la detonación, el explosivo será deflagrante o detonante. En los explosivos deflagrantes, la reacción química producida es una combustión muy violenta pero de baja velocidad. Son llamados también bajos explosivos y como ejemplo se tienen las pólvoras. En el caso de los explosivos detonantes, en

cambio, la reacción química se propaga a alta velocidad y se genera una onda de choque. Éstos también son llamados altos explosivos [15].

2.1.4.2 Según la energía de iniciación requerida

Dentro de esta clasificación se encuentran [15]:

- Explosivos primarios, que necesitan una cantidad mínima de energía para iniciar la detonación; por ejemplo, una llama, chispa o golpe.
- Explosivos secundarios, que necesitan una gran cantidad de energía para iniciar el proceso, la cual generalmente es propiciada por la onda de choque generada por un explosivo primario.
- Explosivos terciarios, que son enormemente insensibles; por ejemplo, el anfo.

2.1.4.3 Según su composición química

En esta categoría se encuentran [15]:

- Los compuestos químicos (orgánicos o inorgánicos) que son explosivos propiamente tales. Por ejemplo: la nitroglicerina o el trinitrotolueno (TNT).
- Mezclas de compuestos que son explosivos propiamente tales con otros que no lo son, por ejemplo, las dinamitas.
- Mezclas de compuestos que de forma individual no poseen el carácter de explosivos y que están formados por compuestos oxidantes y reductores. Estos son los llamados agentes explosivos y el ejemplo más común es el anfo.

2.1.4.4 Según su velocidad de reacción

En esta categoría se tienen los siguientes tipos [16]:

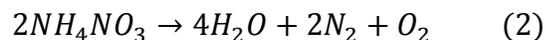
- Iniciadores o detonadores: son aquellos en que la reacción química producida por la detonación se propaga a alta velocidad (mayor a 10.000 [m/s]) y son muy sensibles.
- Multiplicadores: son aquellos que se utilizan para amplificar los efectos del iniciador. Por ejemplo: tetralita y la pentrita (PETN).

- Rompedores: son aquellos que se utilizan directamente para provocar efectos mecánicos de rotura. En esta categoría se encuentra el TNT y la nitroglicerina.
- Propulsores: son aquellos en que la reacción química se propaga de forma lenta (inferior a 100 [m/s]). Dentro de esta categoría se encuentra la pólvora negra.

2.1.5 Tipos de explosivos

Antes describir los distintos tipos de explosivos industriales existentes es importante mencionar algunas características del nitrato de amonio (NH_4NO_3), ya que es la materia prima para la fabricación de los agentes explosivos. El nitrato de amonio es una sal inorgánica de color blanco, que de forma individual no posee el carácter de explosivo; sin embargo, adquiere tal propiedad cuando se mezcla con una cantidad pequeña de un combustible. Su punto de fusión es 160,6 [°C] y se encuentra en distintas formas, utilizándose el que se presenta en forma de partículas esféricas o prills porosos para la fabricación de explosivos, debido a que es más fácil de manipular y posee una mayor capacidad para retener y absorber los combustibles líquidos [10].

La reacción de la descomposición del nitrato de amonio es:



Los principales explosivos industriales son los siguientes: dinamitas, acuageles, emulsiones, nitrocarbonitratos, iniciadores y rompedores. A continuación se expone una descripción de cada uno de ellos.

2.1.5.1 *Dinamitas*

Las dinamitas son una mezcla explosiva a base de nitroglicerina (sensibilizador) y compuestos combustibles y oxidantes. Estos explosivos poseen una densidad de 1,6 [g/cm³] y pueden alcanzar una velocidad de detonación de 5.700 [m/s] (Anexo A). Las dinamitas se fabrican por lotes y, debido a que son bastante sensibles, para su manipulación deben ser mezcladas con elementos inertes y no se pueden quemar, pero sí transportar. Se les agrega nitrocotton con el fin de aumentar su resistencia

al agua. Dentro de este tipo de explosivos se encuentran las dinamitas gelatinas, las semi gelatinas y las granuladas [10] [13].

Los productos fabricados en Enaex que pertenecen a esta familia son Tronex Plus (Figura 4), Dinatron, Softron, Samsonita-C, Permcarb, Master Mix y Amongelatina, que fue descontinuada.



Figura 4: Explosivo Tronex Plus de Enaex, correspondiente a una dinamita semi gelatina [13].

2.1.5.2 Emulsiones

Una emulsión (Figura 5) es un agente de tronadura y corresponde a un sistema que posee dos fases líquidas inmiscibles entre sí: una fase compuesta por sales oxidantes (nitrato de amonio o nitrato de sodio), llamada fase interna, dispersada como gotas microscópicas en una fase externa, compuesta por un líquido combustible (petróleo, parafina, entre otros). Además, contiene un compuesto emulsificante que tiene como función estabilizarla y también microesferas de vidrio o resinas junto con nitrato de alta porosidad con el fin de aumentar su sensibilidad. Sumado a esto, puede contener burbujas de aire ultra finas, generadas por gasificación química, para controlar su densidad, lo cual también influye en su sensibilidad [17].

Las emulsiones son altamente resistentes al agua y poseen una baja sensibilidad a la fricción, impacto y fuego. Existen tres tipos de emulsiones: las emulsiones de pequeño diámetro, las de diámetro intermedio y las de gran diámetro [13].

Una formulación típica de emulsión tiene 65% de nitrato de amonio, 16% de nitrato de calcio, 12% de agua y 7% de petróleo; pudiendo tener hasta alrededor de un 18% de agua.



Figura 5: Producto Emulex de Enaex, correspondiente a una emulsión [13].

Dentro de esta categoría se encuentran las emulsiones base (matrices), que se utilizan para la fabricación de emulsiones puras y para fabricar anfos pesados vaciables y bombeables. Una matriz es un producto comburente y no posee el carácter de explosivo, pero al ser sensibilizada se puede obtener un alto explosivo o un agente de tronadura [13].

2.1.5.3 Acuageles

Los acuageles (Figura 6) son mezclas húmedas en forma de suspensiones que poseen forma de geles gracias a la presencia de aditivos [13]. Se clasifican como agentes explosivos y están compuestos por soluciones acuosas saturadas de nitrato de amonio con otros oxidantes (nitrato de sodio y/o de calcio) [10]. Corresponden a soluciones acuosas sensibilizadas y entrelazadas, lo cual le entrega una buena resistencia al agua. Tienen una formulación distinta a las emulsiones, ya que los acuageles tienen aditivos que poseen una tasa mayor de energía que el nitrato de amonio. En este caso se requiere un mayor control sobre la mezcla y fabricación del producto que en el de las emulsiones.

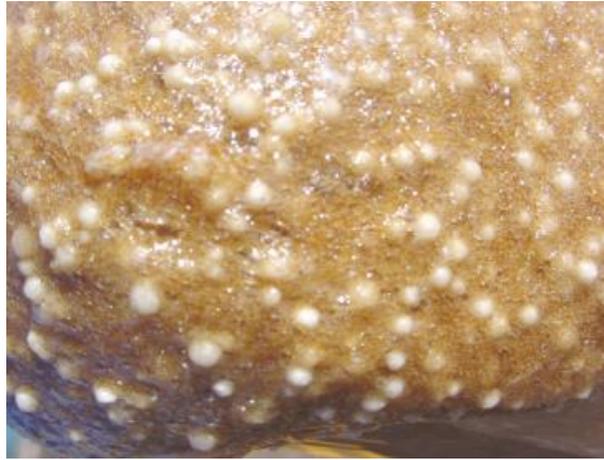


Figura 6: Acuagel de Enaex [13].

2.1.5.4 Nitrocarbonitratos

Los nitrocarbonitratos (Figura 7), corresponden a mezclas compuestas por nitrato de amonio prill y combustibles adecuados; no poseen resistencia al agua [13]. Uno de ellos es el anfo, el cual está compuesto por petróleo y TNT. Este tipo de explosivos posee una manipulación y uso más seguros que en el caso de los altos explosivos; por esta razón, permiten que sus componentes sean mezclados en el mismo lugar de la detonación, obteniéndose un proceso de mayor eficiencia.



Figura 7: Nitrocarbonitratos [13].

2.1.5.5 Iniciadores y rompedores APD

Corresponden a productos a base de pentolita, que es una mezcla de un 55% de PETN y un 45% de TNT. También posee pequeñas cantidades de otros componentes, como la tiza, que tiene como función contrarrestar la acidez del PETN; y un tensoactivo [18]. Poseen una alta velocidad de detonación, la cual es mayor a 7.000 [m/s], y una gran resistencia al fuego, impacto y fricción. En esta categoría se encuentran los iniciadores cilíndricos regulares y rompedores cónicos (Figura 8) [13].



Figura 8: Rompedores cónicos de Enaex [13].

2.2 RESIDUOS GENERADOS Y DISPOSICIÓN

En los procesos productivos de la empresa se generan distintos tipos de residuos, los cuales poseen el carácter de explosivos y pertenecen a los tipos mencionados en la sección 2.1.5 o corresponden a componentes de éstos; sin embargo, no poseen las especificaciones requeridas para ser reutilizados. Las familias a las que pertenecen estos residuos son las siguientes:

- Dinamitas
- PETN
- Pentolita
- Matriz
- Enaline
- Nitrocarbonitratos

Tal como se mencionó en la sección 2.1.5, las dinamitas contienen principalmente nitroglicerina; el PETN es uno de los componentes de la pentolita, las matrices son emulsiones base y los nitrocarbonitratos están compuestos mayormente por nitrato de amonio. Dentro de la familia de las dinamitas se encuentra el Master Mix, el cual es una gelatina explosiva que corresponde a un residuo altamente peligroso. Está compuesto por un 96% de nitroglicerina y 4% de nitrocotton, y se detona con un fulminante. El Enaline, en cambio, corresponde a una emulsión.



Figura 9: Residuos de PETN envasados en sacos almacenados en recipientes con agua.

Con respecto al transporte de los residuos, considerando que el PETN y el Master Mix son los más peligrosos, éstos nunca deben ser transportados juntos; de hecho no se debe transportar PETN junto con una dinamita. En cuanto al almacenamiento, en algunos casos los residuos son dispuestos sin ser separados según el tipo al que pertenecen. En particular, el PETN residual se envasa en sacos y éstos se ubican en recipientes con agua, con el fin de amortiguar golpes que pudiesen desencadenar una detonación (Figura 9). Los residuos de dinamita (que en algunos casos puede estar envasada en cilindros de cartón o plástico) y de nitrato de amonio también se almacenan en sacos. Las emulsiones, en cambio, son almacenadas en tambores.

Las cantidades totales generadas de residuos que posteriormente son detonados se muestran en el Anexo C.

2.3 TETRANITRATO DE PENTAERITRITOL (PETN)

Como se mencionó en la sección 2.1.5.5, el tetranitrato de pentaeritritol (también llamado pentrita o PETN) es un explosivo de alto orden que se utiliza como materia prima para la fabricación de iniciadores y rompedores, por ejemplo, el cordón detonante. Es un explosivo secundario que pertenece a la clase éster de nitrato y corresponde a cristales blancos, siendo la estructura tetragonal la más estable (Figura 10). Posee una densidad de $1,76 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ y su punto de fusión es $141,3 \text{ [}^\circ\text{C]}$, con una temperatura de detonación de 3.400 [K] (Anexo D) y velocidad de detonación entre 7.000 y 8.000 [m/s] . Como se observa en la Figura 11, en su estructura posee 5 átomos de carbonos y 4 grupos nitrato [19].



Figura 10: El PETN corresponde a cristales blancos con forma tetragonal.

El PETN posee una sensibilidad al impacto y a la fricción muy alta, sin embargo, existen muchas direcciones de incidencia con respecto a la estructura del cristal en las cuales no se produce la detonación, incluso en los casos en que la onda de choque cruza completamente el cristal. Además, posee tendencia a adherirse a las superficies.

Este compuesto posee una estabilidad química muy alta, es soluble en acetona y muy poco soluble en alcoholes y éteres. En el caso del agua, su solubilidad es prácticamente nula. A temperatura ambiente su presión de vapor es extremadamente baja ($1,4 \times 10^{-8} \text{ [torr]}$) [20]. Los aumentos de temperatura provocan un incremento de la tasa de descomposición del PETN, la cual aumenta considerablemente a temperaturas sobre los $100 \text{ [}^\circ\text{C]}$.

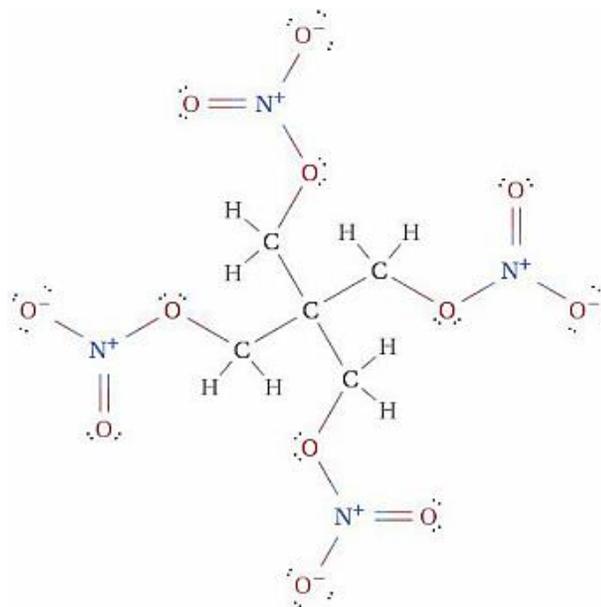


Figura 11: Estructura química del tetranitrato de pentaeritritol (PETN).

En Enaex se fabrica PETN crudo a partir de pentaeritritol y ácido nítrico. Posteriormente, este producto se somete a un proceso de refinación para obtener dos tipos distintos de PETN refinado: PETN de tipo Booster y PETN de tipo E.

El PETN crudo posee una granulometría más grande que los demás y posee acidez, lo cual tiene como consecuencia que este sea menos estable y tenga una duración de solo 7 días. En cambio, la acidez del PETN de tipo Booster es mínima, lo cual le otorga una mayor estabilidad y, por ende, se puede transportar y tiene una duración más prolongada. Se utiliza acetona para producirlo y es la materia prima para fabricar pentolita. El PETN de tipo E posee determinadas características de granulometría, acidez y escurrimiento. Para medir el escurrimiento se mide el tiempo que demora 100 [g] de PETN en pasar por un embudo de bronce. Si este tiempo es muy alto, puede indicar la presencia de filamentos [21].

El PETN de tipo Booster posee una calidad inferior al de tipo E, ya que no cumple con algunas de las especificaciones del PETN de este tipo, y se utiliza para la venta. Por otro lado, el PETN de tipo E se vende a otras empresas para la fabricación de cordón detonante, producto que Enaex compra posteriormente. En el caso de este tipo de PETN, las propiedades de granulometría y escurrimiento son importantes ya que, si no cumple con las especificaciones puede ocurrir que el PETN quede distribuido de manera heterogénea a lo largo del cordón detonante, lo cual afecta la propagación de la reacción a través de este producto [21].

El uso más común del PETN es como explosivo, aunque también se utiliza en el área farmacéutica por sus propiedades vasodilatadoras y

capacidad de manejar la angina de pecho [22]. En cuanto a los daños que provoca el PETN en las personas, si es absorbido o inhalado en gran cantidad puede producir cambios en la respiración, una disminución de la presión arterial y un aumento en la presión venosa; efectos que pueden durar muchas horas [20].

2.3.1 Obtención y transporte del PETN

El PETN se forma en un proceso batch en el que se somete el pentaeritritol (PE) a una nitración, utilizando ácido nítrico concentrado. La reacción involucrada en este proceso es la siguiente:

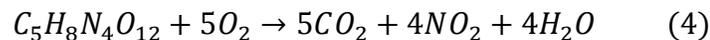


En seguida, al PETN generado se le agrega suficiente agua de manera de reducir la concentración de ácido a un 30%. Luego, los cristales obtenidos se filtran al vacío, se lavan con agua y, después, con una solución diluida de carbonato de sodio repetidas veces para finalmente ser lavados con agua fría. Posteriormente, el PETN es purificado por medio de una recristalización, con lo cual se obtiene un rendimiento aproximado de 95% [19] [20].

Las impurezas presentes en el producto final son pentaeritritol, trinitrato de pentaeritritol, hexanittrato de dipentaeritritol y acetónitrato de tripentaeritritol.

El transporte de PETN es peligroso y, en general, posee un 30% de humedad, ya que no puede ser detonado cuando está seco. Sólo es secado cuando se usa como materia prima en algún proceso productivo, por ejemplo, para la fabricación de cordón detonante [19].

La combustión del PETN está dada por la siguiente reacción, la cual libera 1.957 [cal/g] [23]:



En cambio, el calor de la detonación del PETN en el vacío es 1.490 [cal/g] [23].

2.4 PROCESOS PRODUCTIVOS QUE GENERAN RESIDUOS DE PETN

Los procesos productivos de la planta que generan residuos de PETN son tres, los cuales se realizan de forma batch:

- El proceso de nitración del pentaeritritol, por medio del cual se obtiene el PETN crudo. En este caso se tienen dos plantas (Nitrador 1 y Nitrador 2).
- La refinación del PETN crudo, de la cual se obtiene PETN refinado, que se utiliza para fabricar pentolita o cordón detonante.

Cabe destacar que los tres procesos mencionados anteriormente se llevan a cabo manteniendo el piso con agua, para evitar que se produzca la detonación debido al impacto del PETN que pudiese caer al suelo.

A continuación, se describe en detalle cada uno de los procesos mencionados, incluyendo sus respectivos diagramas de flujo e indicando las operaciones unitarias específicas en las que se generan los residuos de PETN.

2.4.1 Nitración del pentaeritritol

Este proceso comienza con la adición de una solución de ácido nítrico al 99% (que proviene de la planta DENSAC), al pentaeritritol en el Nitrador, que corresponde a un reactor con agitación. Esta reacción es exotérmica, por lo cual el reactor posee una chaqueta de enfriamiento, manteniendo una temperatura de 30 [°C]. En caso de que, a pesar de la presencia de esta chaqueta, la temperatura en el nitrador de todas formas aumente, la carga ingresa a un tanque de anegamiento para evitar las consecuencias propias de una reacción exotérmica [21].

Que la reacción sea exotérmica implica, también, que el ácido nítrico se debe agregar en exceso, de manera que el producto no contenga pentaeritritol y, así, evitar que éste reaccione con el ácido nítrico en etapas posteriores, en las cuales no existe un sistema de control de la temperatura [24].

El producto, que está a 33 [°C], pasa por un filtro Nutsche, a partir del cual se obtiene PETN crudo y, por otro lado, ácido nítrico (HNO₃) al 80% que contiene residuos de PETN. El PETN crudo se lava con agua, luego con soda y finalmente con agua. El ácido nítrico con residuos pasa, posteriormente, por un cajón trampa llamado estanque de ácido residual. En este equipo, similar a un decantador, la corriente va pasando a través de él, y el PETN queda retenido en el fondo con ayuda de unas barreras que posee en su interior. Como resultado, se va retirando el PETN del ácido nítrico a medida que la corriente pasa por el equipo [21].

El ácido nítrico resultante, que posee PETN en suspensión, pasa por unos decantadores. El ácido nítrico que sale de los decantadores y aún contiene residuos de PETN se lleva a la planta DENSAC, de manera que sea recuperado y pueda ser reutilizado. En esta planta, el ácido usado (compuesto por un 80% de HNO_3 y entre 1 a 2% de PETN) ingresa a un equipo llamado "boiling tube", en el cual se inyecta vapor con el fin de descomponer el PETN, formándose ácidos nitrosos, que se llevan a una torre de absorción.

Del estanque de ácido residual se obtienen Riles que están compuestos por trazas de PETN (5 a 8% de la corriente) contaminado con ácido nítrico, agua y soda. Estos Riles se llevan a una planta neutralizadora, donde se les agrega soda y, así, pueden ser desechados, lo cual genera una sal [24] [21].

Además, existe otro cajón trampa en el que ingresan los residuos de PETN con agua que provienen del piso.

En el proceso de nitración del pentaeritritol los residuos se producen en tres zonas [21]:

- En la primera malla del filtro Nutsche, donde queda retenido el PETN de mayor granulometría. En este punto la cantidad de residuos que se genera es pequeña.
- En el cajón trampa, en forma de residuos sólidos, los cuales no pueden ser recuperados debido a que están contaminados con la suciedad del piso.
- En el estanque de ácido residual, donde se encuentran en forma de Riles y la cantidad de PETN es muy pequeña.

Como se mencionó anteriormente, en la planta existen dos nitradores (Nitrador 1 y Nitrador 2). Ambos realizan el mismo proceso, sin embargo, se diferencian en el tipo de tecnología que poseen y la capacidad productiva, características que son mejores en el caso del Nitrador 2 [21]. En la Figura 12 se muestra el diagrama de bloques del proceso descrito.

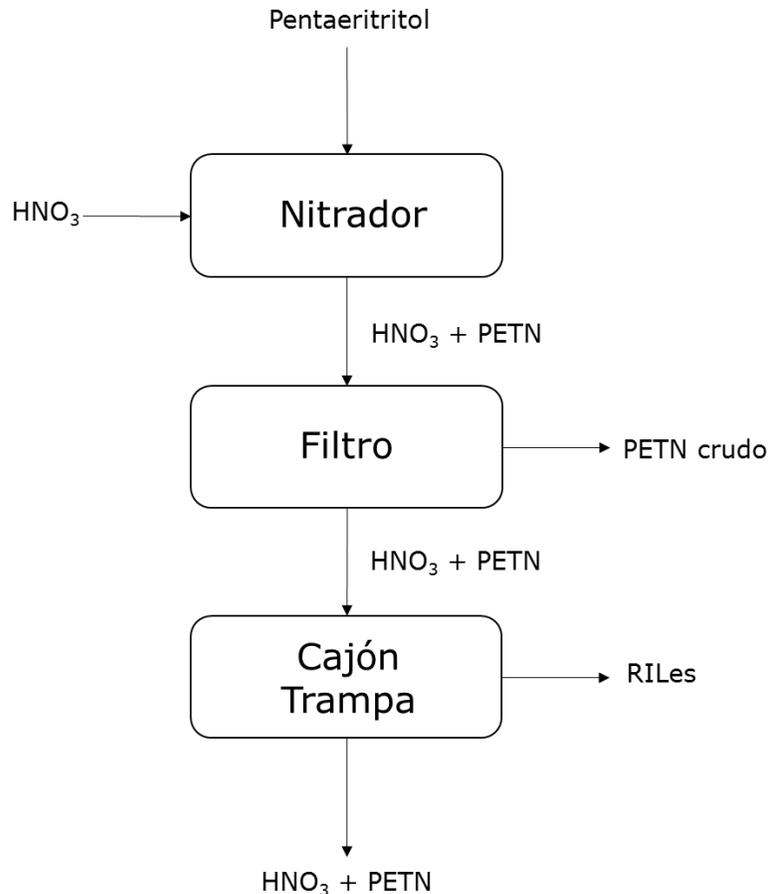


Figura 12: Diagrama de bloques del proceso de nitración del pentaeritritol.

2.4.2 Refinería del PETN

El PETN crudo proveniente del proceso de nitración está aglomerado y posee ácido nítrico ocluido, por lo cual ingresa a dos disolvedores en paralelo, en los cuales se mezcla, en primer lugar, con acetona. Debido a que el PETN es muy soluble en acetona y a que se opera a 52 [°C], el PETN es disuelto y, de esta forma, se remueve el ácido nítrico ocluido mediante una extracción por solvente. La temperatura de los disolvedores es regulada mediante una chaqueta de calefacción. Enseguida, se disminuye la concentración de acetona a un 30% agregando agua, con el fin de que el PETN precipite y provocar su cristalización. Cabe destacar que la manera en que se agregue agua influye en el tipo de grano que se obtiene y el descenso de la temperatura se debe realizar de forma gradual para obtener una mejor forma de éste. Cada disolvedor posee, también, un agitador con el fin de que el proceso sea más eficiente [21].

Luego, el PETN con agua y acetona que sale de los disolvedores entra en un filtro Nutsche, del cual se obtiene el PETN refinado con una humedad de un 15%. Por otro lado, la acetona (que también está mezclada con agua y PETN) que sale del filtro pasa al estanque de acetona diluida, mediante un estanque de vacío. Este estanque posee seis boquillas de descarga, similar a un decantador, obteniéndose residuos de PETN mezclados con acetona y agua [21].

Posteriormente, la corriente de acetona y agua con trazas de PETN que sale del estanque de acetona diluida ingresa a una torre de destilación, a la cual es inyectada vapor. Esta torre de destilación tiene la función de recuperar parte de la acetona utilizada en la refinación. Finalmente, esta acetona recuperada recircula al estanque de acetona y es utilizada nuevamente en el proceso.

Los residuos de PETN en la refinación se generan en las siguientes zonas [21]:

- En la primera malla del filtro Nutsche, donde queda retenido el PETN más grueso, llamado granza. En este punto la cantidad de residuos que se genera es pequeña.
- En el estanque de acetona diluida. Estos residuos no pueden ser reutilizados debido a que no cumplen con la granulometría requerida, están mezclados con acetona y, además, podrían estar contaminados debido a que este estanque no es de acero inoxidable. Por esta razón, en la mantención del equipo, que se realiza cada 14 días lavándolo con acetona, se extraen estos residuos y se ingresan en maxi-sacos, para ser detonados posteriormente.
- En el producto cola de la torre de destilación, que corresponde a acetona, agua y PETN. La cantidad de PETN generada en esta zona es pequeña, ya que corresponde a trazas que quedaron en la acetona que sale del estanque de acetona diluida.
- Al igual que en los nitradores, existe un cajón trampa al cual ingresa el agua del piso que contiene residuos de PETN, el cual no es posible recuperar debido a que está contaminado con la suciedad del suelo.

Cabe destacar que la cantidad de residuos de PETN generada en el segundo punto es mayor en comparación a la generada en el primer y tercer punto [21]. En la Figura 13 se muestra el diagrama de flujo del proceso descrito.

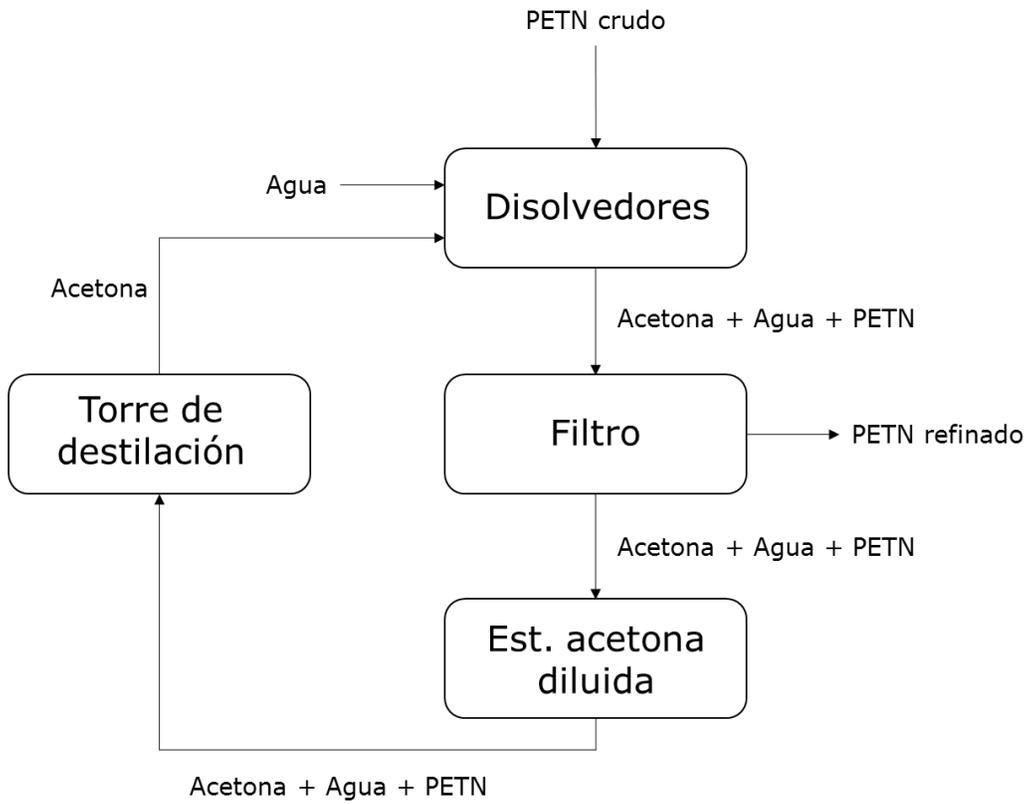


Figura 13: Diagrama de bloques del proceso de refinación del PETN.

3 SELECCIÓN DE LA FAMILIA DE RESIDUOS A TRATAR

En esta sección se presenta un análisis para seleccionar el residuo que es más conveniente recuperar, considerando el aspecto de la seguridad y económico, además de la cantidad de residuos generados.

Para este análisis se consideran las familias de residuos mencionadas en la sección 2.2: dinamitas, PETN, pentolita, matrices, enaline y nitrocarbonitratos.

En primer lugar, se descartan los residuos que corresponden a la familia de los nitrocarbonitratos y enaline, ya que la cantidad generada de residuos en ambos casos es muy pequeña (3,2 [ton/año] y 1 [ton/año], respectivamente), tal como se puede observar en el Anexo C.

Por otro lado, a pesar de que la cantidad generada de residuos es mucho mayor en el caso de los provenientes de las matrices, con 65,5 [ton/año] (Anexo C), no es conveniente seleccionar éstos para volverlos reutilizables. Esto se debe a que, en general, el porcentaje de ganancia que entrega la venta de esta familia de explosivos es pequeña, siendo 35,7% el máximo que se podría obtener, como se puede observar en la Tabla 1. De hecho, en el caso de la matriz NBX-07, se obtiene un porcentaje de pérdida de -1,6%. En Enaex se sigue fabricando este tipo de matriz, a pesar de que genera pérdidas, con el fin de mantener relaciones con clientes importantes.

Tabla 1: Porcentajes de ganancia/pérdida unitarios promedio del año 2014 para las matrices de Enaex.

Matriz	Margen de Ganancia/Pérdida [%]
MATRIZ AE-59	9,3
MATRIZ EL-928	16,7
MATRIZ NBX-07	-1,6
MATRIZ UG-06	22,8
MATRIZ UG-06 ESPECIAL	35,7
MATRIZ UH-100	6,0

En el caso de la pentolita no se generan residuos recuperables, solo existe producto rechazado que posee esta condición debido a que no cumple con las especificaciones requeridas y residuos que caen al suelo, los cuales no es posible recuperar debido a que se contaminan y es posible la presencia de elementos metálicos, los cuales producen fricción y, en consecuencia, se podría producir una chispa y desencadenar la detonación del explosivo. De hecho, todos los pernos y piezas de los equipos están fuertemente atados para evitar el problema mencionado. Debido a lo anterior, todo explosivo que cae al suelo es eliminado mediante detonación.

El proceso de producción de la pentolita se realiza en seis ollas que se encuentran a 90 [°C], en las cuales se funden y se mezclan las cuatro materias primas que conforman este producto en el siguiente orden: TNT, tiza, PETN y un tensoactivo. Luego, se llenan distintos tipos de envases con la pentolita obtenida en la operación anterior, lo cual depende del producto del que se trate. Cabe destacar que el llenado de los envases debe realizarse antes de que pasen de 3 a 5 minutos ya que, transcurrido este tiempo, la pentolita se endurece.

En el proceso descrito quedan restos de pentolita en las ollas y en los jarros que se utilizan para llenar los envases, adherida en estado sólido. En el caso de los jarros, la pentolita es recuperada ejerciendo presión sobre éstos, con lo cual el explosivo adherido se triza y se despega de ellos. En el caso de las ollas, los restos que quedan son recuperados en las mantenciones de estos equipos y se reutiliza lo que no ha caído al suelo. Cabe destacar que la cantidad pentolita que queda en las ollas y jarros es pequeña.

Además de lo mencionado anteriormente, existe una parte de la producción que no cumple con las especificaciones y es rechazada. Lo anterior ocurre debido a diversas razones:

- Llenado o tapado incorrecto de envases.
- Producto con un peso distinto al requerido.
- Envases defectuosos por parte del proveedor, factor que conlleva un alto porcentaje de rechazo.
- Debido a que el proceso de llenado es manual, a veces se derrama pentolita en la parte exterior de los conos. Debido a que los conos son de cartón es difícil limpiarlos, en cambio, los cilindros pueden ser limpiados al ser de plástico.

Es posible notar que las razones de rechazo del producto no tienen que ver con la composición de la pentolita, sino con el llenado en los envases; por lo cual sólo basta con retirar la pentolita de éstos e ingresarla nuevamente a las ollas.

Con respecto a las dinamitas, a pesar de que la cantidad de residuos es la segunda más alta, con 49 [ton/año] (Anexo C), no es conveniente fijar el foco de recuperación en esta familia de explosivos, debido a que su uso ha

ido disminuyendo en el transcurso del tiempo. El Gráfico 1 muestra una lenta tendencia a la disminución de la producción de dinamitas: en el año 2012 la producción promedio es de 200 [ton/mes], el año 2013 de 180 [ton/mes] y el año 2014 es de 150 [ton/mes]. Además, cabe destacar que anteriormente la producción de dinamitas estaba sobre 400 [ton/mes] [18].

La razón de esta disminución radica en que las dinamitas, tal como se mencionó en la sección 2.1.5.1, son explosivos altamente sensibles y poseen un difícil manejo; por lo cual con el tiempo su uso ha sido reemplazado comercialmente por otro tipo de explosivos, como el anfo [25] y el TNT [26]. En el caso particular de Enaex éstas están siendo reemplazadas por las emulsiones encartuchadas y se está construyendo una planta para la fabricación de este tipo de explosivos.

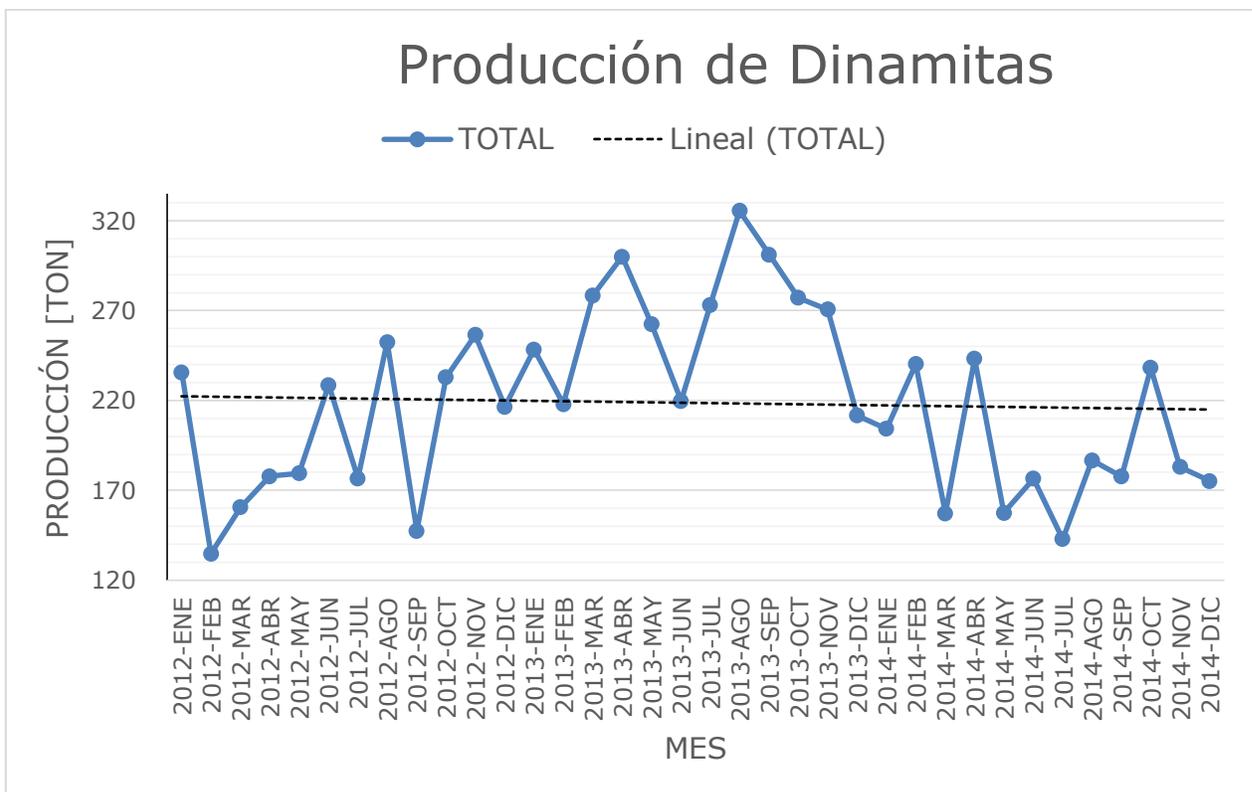


Gráfico 1: Producción de los explosivos pertenecientes a la familia de las dinamitas en Enaex en el período comprendido entre los años 2012 y 2014. Se consideran los productos Tronex Plus, Softron, Samsonita, Permcarb, Amongelatina y Master Mix.

En cuanto al PETN, los porcentajes de ganancia promedio que se obtiene por unidad (ver Tabla 2), tanto para el de tipo E (50,8%) como para el de tipo Booster (52,1%), son muy altos en comparación al caso de las matrices. Además, se debe considerar que el PETN es más sensible a la

fricción y al impacto que las otras familias de residuos, lo cual implica un mayor riesgo en su manipulación.

Considerando el valor que genera a la empresa la venta de PETN y el peligro que conlleva la manipulación de los residuos pertenecientes a esta familia, es conveniente seleccionarlo para recuperarlo en vez de eliminarlo mediante la detonación.

Tabla 2: Porcentajes de ganancia unitarios promedio del año 2014 para los dos tipos de PETN fabricados en Enaex.

Tipo de PETN	Margen de Ganancia [%]
PETN REFINADO TIPO BOOSTER CAJA 17,01kg	52,1
PETN REFINADO TIPO E CAJA 17,01kg	50,8

Ahora, con respecto a la operación unitaria en la que es favorable tratar los residuos de PETN generados, se descartan aquellas que generan residuos de PETN que no pueden ser recuperados, como el caso de aquellos que caen al piso, debido a las mismas razones explicadas en el caso de la pentolita.

También, se descartan los residuos provenientes del estanque de ácido residual en la nitración, aquellos presentes en el producto cola de la torre de destilación en el proceso de refinería y los que provienen de los filtros; ya que en estos casos la cantidad generada de residuos de PETN es muy pequeña en comparación a la del estanque de acetona diluida.

Con esto, la opción más conveniente para recuperar los residuos de PETN es el estanque de acetona diluida en la refinería. En este equipo se generan aproximadamente 1.200 [kg/mes] de residuos y éstos se componen de PETN, acetona y agua.

Considerando lo anterior, la opción que genera un mayor valor a la empresa corresponde al tratamiento de los residuos de PETN generados en el estanque de acetona diluida que, tal como se mencionó en la sección 2.4.2, están mezclados con acetona y no cumplen con la granulometría requerida.

4 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

Para definir un tratamiento adecuado para recuperar el PETN que se encuentra en los residuos que se generan en el estanque de acetona diluida es necesario, en primer lugar, conocer sus propiedades. Para ello se solicita realizar un muestreo de estos residuos durante la mantención del equipo y medir distintos parámetros.

4.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El estanque de acetona diluida (Figura 14) es un decantador de forma rectangular que posee seis boquillas de descarga en la parte inferior, tal como se observa en la Figura 15.

Durante el proceso, entra la corriente de acetona con PETN y recorre el largo del equipo hasta llegar al lado opuesto. Debido a la acción de la gravedad y a la presencia de barreras en el interior del equipo, los residuos de PETN van descendiendo al fondo del estanque; primero los de mayor granulometría y a medida que esta corriente se acerca más a la salida, van descendiendo aquellos de menor granulometría.



Figura 14: Estanque de acetona diluida.

Como resultado, por el lado opuesto del equipo sale acetona con trazas de PETN y quedan residuos de PETN con acetona en la parte inferior; los cuales son retirados e ingresados en maxi-sacos en las mantenciones para luego ser detonados.



Figura 15: Parte inferior del estanque de acetona diluida.

4.2 METODOLOGÍA

En esta sección se describe la metodología seguida para la toma de muestras del estanque de acetona diluida y aquella utilizada para la medición de los parámetros de estas muestras.

4.2.1 Toma de la muestra

Durante la mantención del equipo, se extrae parte del contenido del estanque a través dos boquillas, vertiéndose en un maxisaco. Esta operación se repite para cada uno de los dos pares de boquillas restantes. Luego, por cada maxisaco se extraen dos muestras de 200 [g] aproximadamente, cada una el sector donde se encuentra cada boquilla. De esta manera, se obtienen seis muestras que corresponden, de forma aproximada, a los residuos que se extraen por cada una de las boquillas; en el orden que se muestra en la Figura 16.

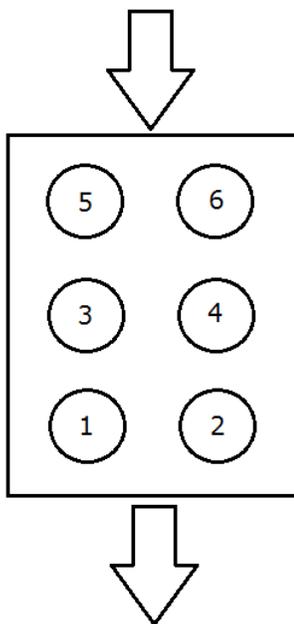


Figura 16: Esquema de toma de muestras del estanque de acetona diluida. Las flechas indican la entrada y salida de acetona.

Las muestras obtenidas tienen una consistencia pastosa y se muestran en la Figura 17.



Figura 17: Muestra de residuos extraídos del estanque de acetona diluida.

4.2.2 Medición de parámetros

Luego de la toma de muestras, éstas son enviadas al laboratorio químico para realizar la medición de distintos parámetros.

Debido a que los procedimientos para el análisis de PETN en este laboratorio están hechos para muestras sólidas y las que se desean analizar tienen consistencia pastosa, es necesario, en primer lugar, filtrar y secar las muestras durante 48 horas. Luego, se masan los sólidos secos y se realizan los análisis descritos a continuación.

4.2.2.1 Ecurrimiento

En primer lugar, se sitúa un embudo de bronce sobre un soporte ubicado en un pedestal, a una altura bajo el vástago, igual a la altura del vaso receptor, que corresponde a un vaso de precipitado plástico de 400 [ml]. En seguida, se obstruye la salida del embudo utilizando una lámina metálica, plástica o una espátula. Luego, se masa 100 ± 0,1 [g] de muestra seca y se transfiere al interior del embudo. Finalmente, se extrae rápidamente la lámina que obstruye la salida del embudo, midiendo el tiempo que demora en caer la muestra.

4.2.2.2 Acidez como HNO₃

Primero, se masa 20 ± 0,1 [g] de muestra en un vaso de precipitado plástico de 400 [ml]. Luego, se agrega 150 [ml] de acetona y se disuelve completamente para después agregar 150 [ml] de agua destilada para precipitar el PETN. En seguida, se agregan gotas de fenolftaleína, titulando con NaOH 0.03 [N] hasta llegar a un color levemente rosado. Finalmente, se calcula la acidez a través de la siguiente expresión:

$$\%HNO_3 = \frac{F * (g + b)}{m} \quad (5)$$

Donde F=0.189 [g/mL] es el Factor HNO₃, g es el gasto de NaOH en mL, b es el blanco, correspondiente al gasto total de agua y acetona en mL, y m es la masa de la muestra en gramos.

4.2.2.3 Granulometría

Se extrae 100 [g] \pm 0,1 [g] de muestra y se agrega al equipo, que consiste en una columna de tamices (mallas 20, 30, 50, 60, 70, 100 y fondo). La columna se somete a vibración y movimientos rotatorios por 10 minutos y, finalmente, se masa la cantidad de material retenido en cada malla.

4.2.2.4 Densidad pour

Se agrega la muestra a una probeta de plástico de 25 [ml], previamente tarada. Se debe controlar la masa agregada y su volumen, evitando realizar movimientos bruscos, para calcular la densidad pour mediante la siguiente relación:

$$\rho_{pour} = \frac{M}{V} \quad (6)$$

Donde M es la masa de la muestra agregada a la probeta en gramos y V, su volumen en mL.

4.2.2.5 Densidad bulk

Se aplican pequeños golpes en la base de la probeta anterior para acomodar los cristales de la muestra y se mide su volumen para calcular la densidad bulk según la relación:

$$\rho_{ap} = \frac{M}{V} \quad (7)$$

Donde V es el volumen de la muestra en mL.

4.2.2.6 Punto de fusión

Se introduce parte de la muestra de PETN en el tubo capilar del equipo medidor de punto de fusión hasta llegar a una altura de 5 [mm]. Luego, se ubica el tubo en el habitáculo receptor del equipo. En seguida, se enciende el equipo y se registra la temperatura a la cual la muestra empieza a fundir.

4.2.2.7 Porcentaje de materias insolubles en acetona

Se agrega $5 \pm 0,0001$ [g] de muestra dentro de un crisol Gooch y se ubica el crisol sobre un kitasato. Luego, se agrega acetona hasta cubrir la muestra y se aplica vacío hasta eliminarla. Se repite esta operación las veces que sean necesarias de forma de disolver todo el PETN. Después, se ubica el crisol dentro de la estufa durante 1 [h] a 100-102 [°C]. Finalmente, se retira el crisol de la estufa, se enfría y se masa su contenido para determinar las materias insolubles en acetona mediante la siguiente relación:

$$\% \text{ materias insolubles} = \frac{m_r}{M} \quad (8)$$

Donde m_r es la masa de los residuos y M es la masa total de la muestra, ambas en gramos.

4.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PETN

Los resultados de la caracterización de los residuos provenientes del estanque de acetona diluida se muestran en la Tabla 3, en la cual la numeración de las muestras corresponde a la de la Figura 16.

Tabla 3: Resultados de la caracterización de las muestras de residuos de PETN provenientes del estanque de acetona diluida.

	1	2	3	4	5	6
Acidez, como HNO ₃ (%)	0,005	0,008	0,009	0,012	0,010	0,013
Escurrimiento (seg.)	No escurre					
Densidad Pour (g/cc)	0,613	0,407	0,453	0,473	0,500	0,493
Densidad Bulk (g/cc)	0,800	0,642	0,618	0,676	0,714	0,672
Sólidos Secos (g)	108,5	103,7	99,800	97,900	100,1	128,100
Materias Insolubles en Acetona (%)	0,004	0,005	0,006	0,007	0,006	0,007
Punto de Fusión °C	139,8	139,8	139,8	140,2	140,2	140,2
Granulometría						
Sobre 20 mallas (%)	27,8	36,3	20,8	30,9	20,6	24,9
Sobre 35 mallas (%)	8,1	10,3	11,0	9,8	11,8	16,7
Sobre 50 mallas (%)	8,8	10,2	14,6	10,4	6,8	13,0
Sobre 60 mallas (%)	1,7	1,3	2,2	1,7	2,0	1,8
Sobre 70 mallas (%)	2,5	3,2	4,5	2,7	4,7	3,2
Sobre 100 mallas (%)	14,7	13,0	8,4	10,5	6,6	10,8
Bajo 100 mallas (%)	36,4	25,7	38,5	34,0	47,5	29,6

Al comparar los resultados obtenidos con las especificaciones que se muestran en el Anexo E, se puede observar que los residuos caracterizados no cumplen con una parte importante de las especificaciones que debe tener el PETN para ser utilizado nuevamente como explosivo.

La acidez promedio de estas muestras es 0,0095%, lo cual está dentro de los requerimientos del PETN de tipo Booster y el de tipo E. Lo mismo ocurre en el caso del punto de fusión, con un promedio de 140 [°C] y las materias insolubles en acetona; las cuales están bajo el máximo permitido (0,10%).

Por otro lado, se puede observar que la densidad bulk de las muestras es baja, con un promedio de 0,687 [g/cm³]; ya que el rango requerido es 0,95 a 1,10 [g/cm³] para ambos tipos de PETN. Además, ninguna de las muestras escurre, por lo que esta propiedad solo concuerda con las especificaciones del PETN de tipo Booster y no las del tipo E.

En la Tabla 4 se muestra la distribución granulométrica promedio de los residuos, junto con el tamaño de partícula para cada caso, el cual fue obtenido utilizando el Anexo F.

Tabla 4: Distribución granulométrica promedio y tamaño de partícula de los residuos [27].

Malla	Porcentaje [%]	Diámetro de partícula [mm]
Sobre malla 20	26,88	> 0,841
Sobre malla 30	11,28	> 0,595
Sobre malla 50	10,63	> 0,297
Sobre malla 60	1,78	> 0,250
Sobre malla 70	3,47	> 0,210
Sobre malla 100	10,67	> 0,149
Bajo malla 100	35,28	< 0,149

Tabla 5: Comparación entre el porcentaje de partículas retenidas en cada malla con los requerimientos para el PETN de tipo Booster.

Malla	Porcentaje [%]	Requerimiento
Sobre malla 30	38,16	0,0 %
Sobre malla 60	12,41	85,0 % mín.
Bajo malla 60	49,42	15,0 % máx.

Tabla 6: Comparación entre el porcentaje de partículas retenidas en cada malla con los requerimientos para el PETN de tipo E.

Malla	Porcentaje [%]	Requerimiento
Sobre malla 20	26,88	1,0 % máx.
Sobre malla 60	23,69	89,0 % mín.
Sobre malla 70	3,47	5,0 % máx.
Sobre malla 100	10,67	3,5 % máx.
Bajo malla 100	35,28	1,5 % máx.

Se puede observar en las Tablas 5 y 6 que el PETN residual solo cumple las especificaciones en el caso del PETN tipo E sobre la malla 70. Por lo tanto, las propiedades de los residuos analizados no concuerdan con las especificaciones de ningún tipo de PETN (Booster y E).

Considerando que las muestras tienen una masa de 200 [g], con la masa de los sólidos secos es posible estimar que un 53,18% de la masa de los residuos corresponde a PETN; es decir, la masa de PETN contenida en 200 [g] de residuos es 106,4 [g]. Por lo tanto, la cantidad neta de residuos de PETN que se genera es aproximadamente 638,16 [kg/mes]. El detalle de los cálculos realizados se muestra en el Anexo G.

5 PROPUESTAS PARA LA REUTILIZACIÓN DEL PETN RESIDUAL

Tal como se mencionó anteriormente, el tetranitrato de pentaeritritol se utiliza en otros rubros además del explosivo. Esto implica que existe la posibilidad de tratar este residuo utilizando métodos que no tengan asociados los impactos negativos al medio ambiente que posee la detonación y, de esta forma, transformarlo en un producto no contaminante y/o con rentabilidad económica.

A continuación, se presentan las distintas propuestas de reutilización o disposición de residuos de PETN con sus respectivos análisis. Cabe destacar que, debido a que el estanque de acetona diluida no es de acero inoxidable, es posible que los residuos estén contaminados con materiales metálicos; por lo cual para implementar estas alternativas es necesario cambiar este equipo por uno de acero inoxidable.

5.1 REUTILIZACIÓN COMO EXPLOSIVO

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización, principalmente aquellos referentes a la granulometría, no es posible reutilizar los residuos de PETN directamente como explosivo. Por esta razón, los residuos de PETN deben ser sometidos a un tratamiento previo para que sus propiedades se encuentren dentro del rango de especificaciones.

Con lo anterior, la propuesta de reutilización como explosivo consiste en agregar un filtro Nutsche y recircular los residuos a los disolvedores para formar nuevamente el grano; ya que, tal como planteó Marshall F. Acken (Junio, 1940) con respecto a la cristalización del explosivo, si se requiere un producto con un grano más grueso, éste debe ser separado y reelaborado por el mismo proceso [28].

5.2 TRANSFORMACIÓN DE RESIDUOS DE PETN EN UN LÍQUIDO FERTILIZANTE

El nitrógeno, al ser el constituyente principal de las proteínas, posee gran importancia en el crecimiento de la vegetación. La atmósfera se compone de un 78% de este compuesto, aunque la mayor parte de éste no se encuentra disponible para ser utilizado por la vegetación debido a que, en forma de N_2 , no es capaz de reaccionar con otras moléculas en condiciones normales.

Otra fuente, además del N_2 atmosférico, son los compuestos orgánicos nitrogenados. Para que ocurra la absorción a partir de esta fuente, en primer lugar, debe ocurrir el proceso de mineralización, en el cual se lleva el nitrógeno orgánico a formas inorgánicas (NH_4^+ y NO_3^-). Cabe destacar que, en general, para las plantas la absorción de nitrógeno en forma de NO_3^- es preferente por sobre el que se encuentra en forma de NH_4^+ [29].

Dentro de la mineralización existen dos procesos: la amonificación y la nitrificación. El primero se refiere al paso de nitrógeno orgánico a la forma de NH_4^+ (Figura 18) y, el segundo, a la transformación de NH_4^+ en NO_3^- , con ayuda de bacterias llamadas nitrosomonas y nitrobacter (Figura 19).



Figura 18: Proceso de amonificación [30].

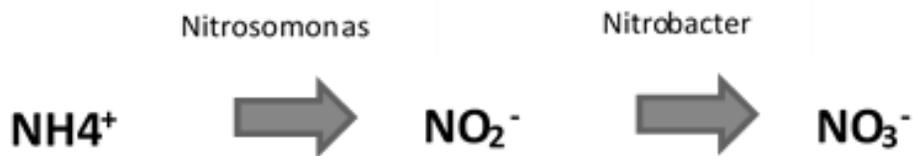
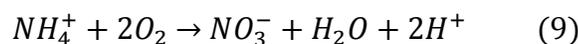


Figura 19: Proceso de nitrificación [30].

5.2.1 Comparación entre la fuente amoniacal y la nítrica

La presencia de NH_4^+ genera acidez en el suelo, debido a que en la nitrificación se libera H^+ , según la ecuación 9. En cambio, el NO_3^- no tiene este efecto, aunque el hecho de que el nitrógeno se encuentre en esta forma implica que pueda ser arrastrado fuera de la zona de las raíces de las plantas mediante lixiviación y se pierda [29].



La principal ventaja de que el nitrógeno se encuentre en forma de NO_3^- es que puede ser inmediatamente consumido por la planta, sin la necesidad

de que ocurra una reacción previa, como en el caso del NH_4^+ . Además, el NO_3^- tiende a estimular la absorción de otros elementos (potasio, magnesio y calcio) y a disminuir la de cloruro; mientras que la forma de NH_4^+ produce el efecto contrario [31].

Las fuentes amoniacales se utilizan en los cultivos inundados, mientras que las fuentes nítricas se utilizan en situaciones en las que la intensidad de la producción y la rentabilidad del producto son muy altas. En cuanto a eficiencia, en la mayoría de las situaciones de producción no existe diferencia entre ambas fuentes; sin embargo, las nítricas son aproximadamente tres veces más caras que las amoniacales [29].

5.2.2 Proceso de hidrólisis alcalina y revegetación de suelos con PETN

El tetranitrato de pentaeritritol, tal como se muestra en la Figura 11, posee cuatro grupos NO_3^- , lo cual implica que podría ser utilizado en la revegetación de suelos. Más aún, en este compuesto el nitrógeno se encuentra de forma nítrica, lo cual implica que este elemento podría ser inmediatamente consumido por las plantas y, en adición a esto, posee un mayor precio en comparación a la forma amoniacal.

Este compuesto contiene un 17,7% de nitrógeno, el cual es mayor al contenido de nitrógeno de otros compuestos nítricos que se utilizan como fertilizantes. Por ejemplo, el KNO_3 posee un 13,9% de nitrógeno; el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, un 17,1% y el NaNO_3 , un 16,5% (Anexo G).

Con respecto a lo anterior, el año 1999, Alicia Guijarro Pastor desarrolló un método para la transformación de las sustancias explosivas en fertilizantes mediante un proceso que emplea KOH como agente de hidrólisis [32]. Actualmente, el proceso es utilizado por la empresa Medioambiental Valledor S.L. de España [33].

Este proceso posee el objetivo de eliminar los productos explosivos como residuos tóxicos y peligrosos y, además, obtener productos útiles y comercializables en la agricultura. Este método garantiza la completa seguridad del personal e instalaciones y asegura la ausencia de emisiones o vertidos contaminantes. Mediante la hidrólisis alcalina, el cual es un proceso económico, se produce la desnaturalización de los explosivos por fragmentación de sus moléculas, de manera que los subproductos puedan ser aprovechados de forma directa como fertilizantes con rentabilidad económica y una fácil implantación industrial [32].

El proceso comienza con una etapa de filtrado en un filtro convencional donde el material filtrante corresponde a un material lignocelulósico de origen vegetal, en el cual los residuos explosivos quedan retenidos. Luego, se somete el material lignocelulósico colmatado con los residuos explosivos a

la reacción de hidrólisis alcalina, la cual se lleva a cabo en un reactor cerrado de acero inoxidable y discontinuo, provisto de un agitador de accionamiento neumático, una chaqueta de calefacción, un circuito de enfriamiento y una columna de reflujo. En esta operación unitaria, en primer lugar, se carga el reactor con una cantidad de agua que corresponde al 72% del total y se conectan la agitación y la calefacción hasta llegar a 60 [°C]. En seguida, se agrega un 13,6% de KOH y un 0,1% de H₂O₂ (catalizador) y se disuelve completamente el primero, comprobando que la temperatura no exceda los 65 [°C]. Luego, se agrega el explosivo al reactor en un 9,1% a una velocidad que no supere el 1% por minuto, manteniendo la temperatura siempre por debajo de los 90 [°C] con ayuda del circuito de refrigeración. Después de completada la carga del reactor, se eleva la temperatura hasta los 96-97 [°C], comprobando que no se formen espumas ni exista arrastre de líquido a la columna de reflujo. En seguida, se eleva la temperatura hasta la ebullición de la mezcla (100-110 [°C]), manteniéndose con ayuda de los sistemas de calefacción y refrigeración. Luego de 120 [min] de operación, se procede a descargar el reactor [32].

Además, existe un colector de gases no condensables, el cual actúa por borboteo de NH₃ en una solución de HNO₃. Finalizado el proceso anterior, se recogen de este equipo los gases no condensables desprendidos y se incorporan al producto resultante en el momento de la descarga del reactor. Finalmente, el producto puede ser ajustado mediante la adición de sales nítricas y/o fosfóricas [32].

Cabe destacar que, como consecuencia del proceso de preparación de los residuos explosivos para la hidrólisis, se producen residuos explosivos en las aguas de lavado, las cuales también pueden ser sometidas a los procesos de filtrado e hidrólisis descritos anteriormente, bajo las mismas condiciones [32].

El hidrolizado corresponde a un líquido de color casi negro de densidad 1,144 [g/cm³], pH de 13,5 y soluble en agua a cualquier concentración. Además, se realizaron las siguientes pruebas a este producto [32]:

- Toxicidad del hidrolizado.
- Sensibilidad de los microorganismos frente al hidrolizado.
- Influencia del hidrolizado en la germinación y el crecimiento vegetal.
- Análisis térmico diferencial.
- Termogravimetría.
- Sensibilidad al choque.

Los resultados de estos análisis permiten concluir la ausencia de compuestos tóxicos o de carácter explosivo en el producto y que, además, éste está dotado de elementos nutrientes para las plantas.

Cabe destacar que este proceso estuvo patentado hace unos años, sin embargo, actualmente la patente se encuentra caducada [34]; con lo cual

podría ser implementado por Enaex sin costos asociados a los derechos de la patente.

Por otro lado, la empresa MAXAM desarrolló un proyecto edafológico en Páramo de Masa en Burgos, España, en el cual implementó la aplicación de residuos de PETN y dinamitas para la fertilización de suelos y terrenos para cultivos agrícolas o plantaciones forestales. Para ello se utilizan los efluentes nitrogenados que se obtienen de la fabricación de estos productos que, convenientemente mezclados y neutralizados, se convierten en un Abono CE, según lo establecido en el Reglamento CE 2003/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo del 13 de octubre de 2003 [35].

Este proyecto llevado a cabo contribuyó a la recuperación, reforestación y revegetación de terrenos que se encontraban sumamente degradados con tendencia a la desertificación. Además, se logró dar valor económico a subproductos que anteriormente no poseían utilidad [35].

La utilización de los residuos de PETN para la fabricación de fertilizantes permitiría a Enaex agregar valor económico a este subproducto que actualmente no es utilizado; además, conlleva un ahorro en los costos que la detonación tiene asociados y no sólo evita impactos negativos al medio ambiente, sino que posee consecuencias positivas para éste. Es importante destacar que esta forma de disposición de residuos se puede extender a otros residuos de PETN, por ejemplo, aquellos que se generan en los filtros. También es posible extenderlo a otras familias de explosivos, por ejemplo: pólvoras de doble o triple base, nitroaminas, ésteres nítricos y nitroderivados aromáticos.

5.3 RECUPERACIÓN DE PETN PARA LA VENTA A LABORATORIOS FARMACÉUTICOS

Según lo mencionado en el Capítulo 2, es posible utilizar el PETN en el rubro farmacéutico, específicamente en la fabricación de vasodilatadores y medicamentos para el tratamiento de la angina de pecho. Para esto, es necesario mezclar el PETN seco con algún excipiente como lactosa o manitol, de manera de eliminar su carácter explosivo [22].

La angina de pecho es un dolor, opresión o malestar en el pecho ocasionado porque no llega suficiente sangre rica en oxígeno al miocardio (isquemia), resultando en un desequilibrio entre la demanda y oferta de oxígeno de este músculo. Esto se origina frecuentemente por el depósito de colesterol en las paredes arteriales (aterosclerosis) [36].

El PETN se utiliza principalmente en el tratamiento profiláctico de la angina de pecho con el fin de reducir la gravedad y la frecuencia de los

ataques; sin embargo, en el caso del tratamiento de ataques agudos no es efectivo [37].

La dosis del medicamento es de entre 10 a 40 [mg], de 3 a 4 veces al día, siendo lo máximo 240 [mg/día] y su efecto aparece entre 20 a 60 minutos luego de su administración, el cual perdura por 4 a 5 horas [22].

La ingesta de PETN tiene como efectos secundarios dolor de cabeza, hipotensión postural, síncope y náuseas; aunque la mayoría desaparece después de varios días de tratamiento [38].

5.3.1 Mecanismo de acción

El PETN, al ser ingerido, sufre una biotransformación para inducir la formación de NO en el músculo liso arterial. Este compuesto se combina con diversos intermediarios y, además, inhibe la producción y acción de endotelina. El NO con estos intermediarios activan la guanilatociclasa, que cataliza la transformación de GTPc en GMPC, el cual condiciona la entrada de sodio y potasio a través de los canales de calcio (Figura 20). Como consecuencia, GMPC activa una cinasa que produce la disminución de la concentración de Ca^{+2} intracelular, provocando la relajación del músculo vascular liso de las arteriolas y arterias [39].

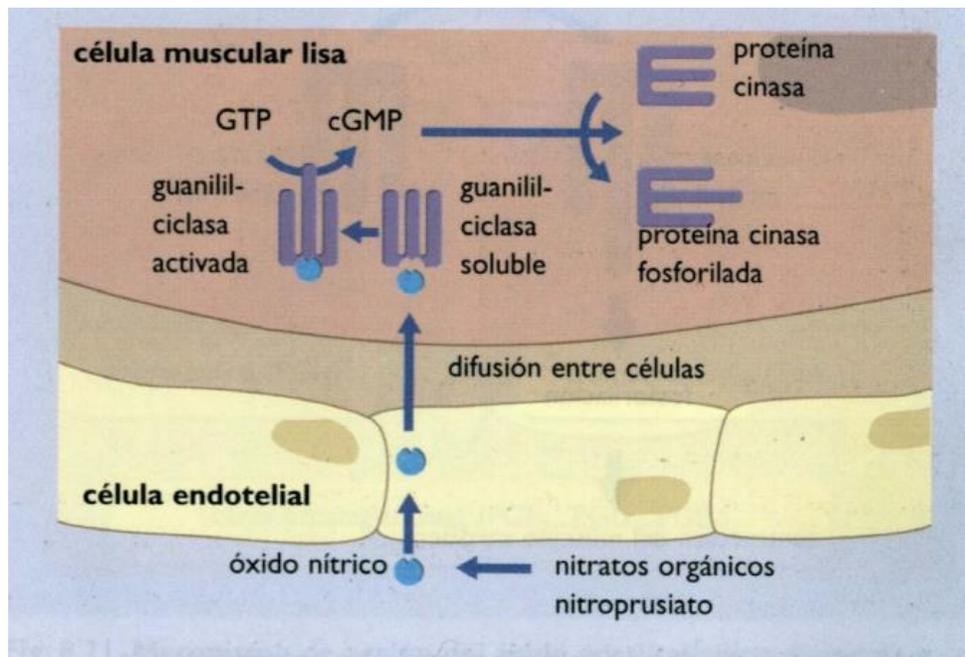


Figura 20: Mecanismo de acción del PETN.

Lo anterior provoca una reducción del retorno venoso al corazón, lo cual conlleva a una disminución de la precarga y postcarga ventricular izquierda; además de una redistribución más eficiente del flujo de sangre dentro del miocardio. Como consecuencia se tiene una reducción del consumo de oxígeno del miocardio [37].

5.3.2 Ventajas sobre otros nitratos

Además del PETN, existen otros nitratos que poseen efectos similares sobre el sistema cardiovascular, tales como la nitroglicerina, el isosorbida dinitrato y el isosorbida 5-mononitrato [40]. A pesar de que todos ellos poseen el mismo mecanismo de acción, existen algunas diferencias sobre la forma en que actúan sobre el organismo. Como la nitroglicerina es el nitrato que se utiliza más comúnmente, se da énfasis a la comparación de PETN con ésta.

Al administrar un nitrato para tratar la angina de pecho se desarrolla tolerancia como respuesta. Ésta aparece dentro de las 24 horas de la iniciación de la terapia y no se puede superar con un aumento de la dosis [38]. Sin embargo, esta condición no se desarrolla en el caso del PETN [41].

En particular, si se compara el PETN con la nitroglicerina, el primero posee mayor biodisponibilidad por vía oral [38] y los efectos secundarios aparecen en menor medida que aquellos asociados al segundo [22]. Además, el PETN previene el progreso de la disfunción endotelial en la arterosclerosis, mientras que la nitroglicerina podría contribuir a este proceso mediante la inducción de estrés oxidativo [42].

Cabe destacar, también, que el inicio de la acción del PETN tarda más que en el caso de la nitroglicerina, sin embargo, su efecto es mucho más prolongado [37]. Por ejemplo, en el caso de la nitroglicerina en forma de comprimido sublingual el efecto tarda 1 a 3 minutos en aparecer y dura entre 30 a 60 minutos; en cambio, el efecto del PETN en forma de tableta de liberación sostenida dura 12 horas [43].

5.3.3 Oferta de fármacos a base de nitratos en el mercado

Actualmente, algunas empresas en Chile fabrican fármacos a base de nitratos para el tratamiento de la angina de pecho, los cuales se encuentran en distintas presentaciones (comprimidos, sistema transdérmico, soluciones inyectables y comprimidos sublinguales).

En la Tabla 7 se muestran estos fármacos, señalando su presentación y la empresa fabricante. Es posible observar que la mayor parte de éstos están

hechos a base de nitroglicerina y, en segundo lugar, a base de isosorbida dinitrato.

Tabla 7: Fármacos a base de nitratos que son fabricados en Chile [40].

Nitrato	Nombre comercial	Presentación	Fabricante	
PETN	Cardio-Sedantol	Comprimidos	Laboratorio Recalcine S.A.	
Nitroglicerina	Nitrocor	Sistema transdérmico	3M Chile S.A.	
	Nitroderm	Sistema transdérmico	Novartis Chile S.A.	
	Nitro-dur	Sistema transdérmico	Merck Sharp & Dohme Chile Ltda.	
	Nitroglicerina	Comprimidos sublinguales	Solución inyectable	Laboratorio Sanderson S.A.
				Laboratorio Biosano S.A.
				Industrial y Comercial Baxter de Chile Ltda.
				OPKO Chile
	Nitrosol	Solución sublingual aerosol	Laboratorio Biosano S.A.	
Angiolingual	Comprimidos sublinguales	Alpes Chemie S.A.		
Isosorbida dinitrato	Isosorbida dinitrato	Comprimidos recubiertos	Laboratorios Andrómaco S.A.	
		Comprimidos	Laboratorio Silesia S.A.	
			Bestpharma S.A.	
			Mintlab Co. S.A.	
Isosorbida 5-mononitrato	Ismo	Comprimidos	Gemarkpharma Ltda.	
	Mononitrato de isosorbida	Comprimidos	Expofarma Ltda.	
	Monopack	Comprimidos	Laboratorio Bagó de Chile S.A.	

En el caso del PETN, en Chile el medicamento solo es fabricado por Laboratorio Recalcine S.A. con el nombre comercial Cardio-Sedantol. Este fármaco está compuesto, además de PETN, por diazepam y clormezanona, y se indica para el síndrome ansioso en pacientes coronarios y para la prevención y tratamiento de crisis anginosas [44].

5.3.4 Recuperación de residuos

En el caso de la utilización de PETN para la fabricación de medicamentos se tiene la ventaja de que la granulometría no es importante, como ocurre en el caso de su uso como explosivo. Sin embargo, adquiere gran importancia el tema de la inocuidad debido a que el producto será destinado al consumo humano.

Por esta razón, se propone cambiar el estanque de acetona diluida por un decantador de acero inoxidable y la implementación de un proceso posterior de purificación en el que los residuos sean secados y luego se filtren para eliminar la acetona. Además, en todo el proceso de fabricación de PETN se deberían tomar las medidas correspondientes para asegurar la inocuidad y calidad certificada del producto, según lo que exige el Laboratorio Recalcine a sus proveedores [45].

Luego de la etapa de purificación, es necesario agregar un excipiente inerte apropiado para permitir el manejo seguro de la sustancia explosiva, el cual corresponde generalmente a lactosa [46].

El producto final puede ser vendido al Laboratorio Recalcine, que actualmente compra esta materia prima para la fabricación del fármaco Cardio-Sedantol. A este laboratorio le resultaría conveniente debido a que no existen otros proveedores de PETN en Chile, con lo cual eliminaría los costos asociados a la importación. También puede ser ofrecido como un producto nuevo a los demás laboratorios que actualmente fabrican fármacos a base de los otros nitratos (Tabla 7).

Cabe destacar, también, que se ha estudiado el uso de PETN para la inducción de la maduración del cérvix [47], sin embargo, no se encontraron fármacos a base de este compuesto en Chile que estén destinados a este uso.

5.4 DEGRADACIÓN DE PETN

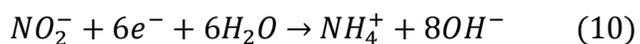
Otra alternativa de tratamiento para los residuos de PETN es la degradación, ya sea utilizando microorganismos (biodegradación) o

columnas de hierro granular. Si bien es posible que esta forma de disposición no agregue valor al residuo, es una alternativa económica [48] para eliminar el carácter explosivo de éste transformándolo en metabolitos simples que no contaminan el medio ambiente y son más seguros de manipular.

5.4.1 Degradación de PETN con hierro granular

El hierro granular es utilizado como una alternativa económica para la remediación de aguas subterráneas, debido a que es capaz de reducir muchos contaminantes importantes, tales como disolventes clorados, colorantes azoicos, explosivos nitro-aromáticos, pesticidas y nitratos [49].

El año 2008, Li Zhuang et al. evaluaron la cinética y productos de la degradación de PETN en presencia de columnas de hierro granular. Para ello se utilizaron dos columnas: una con un 100% de hierro granular y otra que contiene 30% de hierro mezclado con 70% de arena de sílice, medidas en peso. Como resultado se obtuvo que ambas siguieron una cinética de pseudo primer orden; en el primer caso se obtuvo una vida media de 0,26 [min] y, en el segundo, de 1,58 [min]. Además, propusieron que el PETN se degrada secuencialmente a pentaeritritol con la formación intermedia de pentaeritritol trinitrato y pentaeritritol dinitrato, no siendo detectado el pentaeritritol mononitrato (Figura 21). En cada paso se libera NO_2^- , el cual fue reducido secuencialmente a NH_4^+ por el hierro. Además, obtuvieron que se requiere un total de 32 [mol] de electrones para degradar 1 [mol] de PETN a NH_4^+ y pentaeritritol, es decir, se necesita 16 [mol] de Fe^0 (ecuaciones 10 y 11) [49].



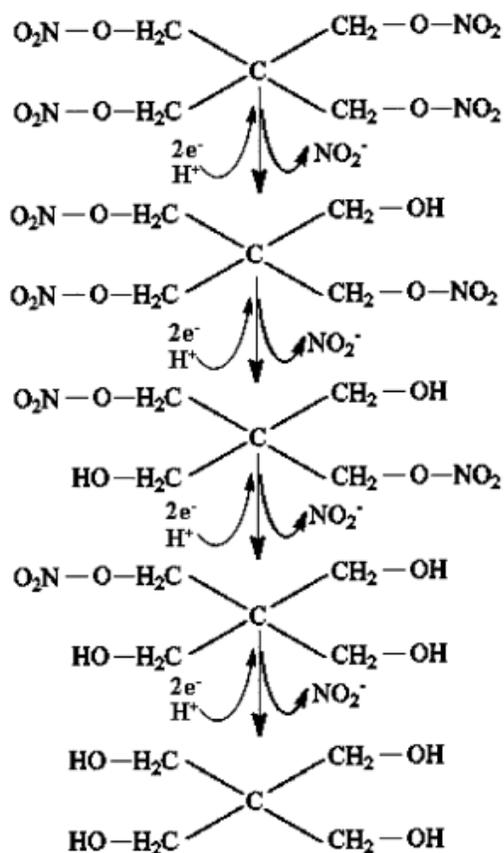


Figura 21: Reacciones propuestas para la degradación de PETN con hierro granular [49].

5.4.2 Biodegradación de PETN

Los explosivos éster de nitrato contienen una alta cantidad de carbono y nitrógeno. En particular, en el caso del PETN, el primer elemento deriva del alcohol pentaeritritol. Ambos elementos son fácilmente asimilables por las bacterias y el nitrógeno puede ayudar a su crecimiento. Algunas especies pueden fijar el N_2 desde el aire para sintetizar aminoácidos y otros compuestos; algunas siendo capaces de reducir el NO_3^- y NO_2^- a NH_4^+ antes de esta síntesis [50]. Por esta razón, se han realizado diversos estudios acerca de la degradación de PETN y otros explosivos éster de nitrato por medio de distintas cepas de bacterias.

En 1996, White et al. realizaron un estudio de la degradación de nitroglicerina por medio de la bacteria *Agrobacterium radiobacter* del subgrupo B. Como resultado, se observó la disminución de nitroglicerina a través del tiempo y la formación de los intermediarios glicerol trinitrato y glicerol dinitrato. Además, concluyeron que la enzima éster de nitrato-reductasa identificada en la bacteria fue capaz de degradar 0.1 [mM] de

PETN en 1,5 [h], detectando el aumento de concentración de tres metabolitos. Por analogía con la desnitración secuencial de nitroglicerina por esta cepa, sugieren que estos metabolitos podrían corresponder a pentaeritritol trinitrato, pentaeritritol dinitrato y pentaeritritol mononitrato [50].

Otra cepa de bacterias que tiene la capacidad de degradar el PETN es *Enterobacter cloacae* PB2 (Binks et al., 1996). En este estudio, se aisló la cepa, la cual mostró ser capaz de crecer de forma aeróbica con PETN como única fuente de nitrógeno, utilizando 2 [mol] de nitrógeno por mol de PETN. Además, se consideró que es menos probable que el PETN sea utilizado como una fuente de carbono que de nitrógeno. La degradación de PETN se atribuyó a una enzima de tipo nitrato reductasa dependiente de NADPH (PETN-reductasa), la cual fue aislada del extracto celular y se descubrió que liberaba NO_2^- desde el PETN, produciendo pentaeritritol trinitrato, pentaeritritol dinitrato y otros productos desconocidos. Los dos primeros fueron identificados mediante espectrofotometría de masas y no existe evidencia de que los grupos NO_2^- restantes hayan sido removidos, lo cual sugiere una desnitración incompleta del PETN [51].

En la Figura 22 se muestran las reacciones catalizadas por la PETN-reductasa y en la Figura 23, las estructuras propuestas para los metabolitos formados.

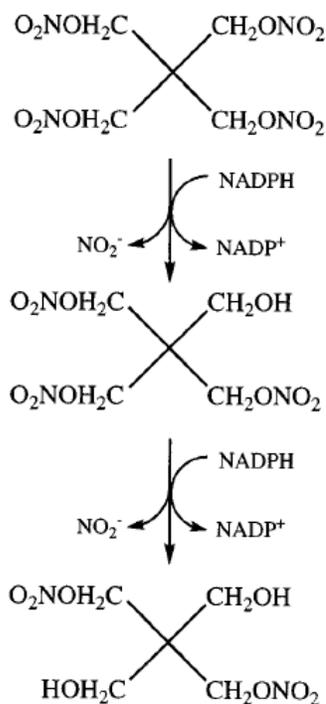
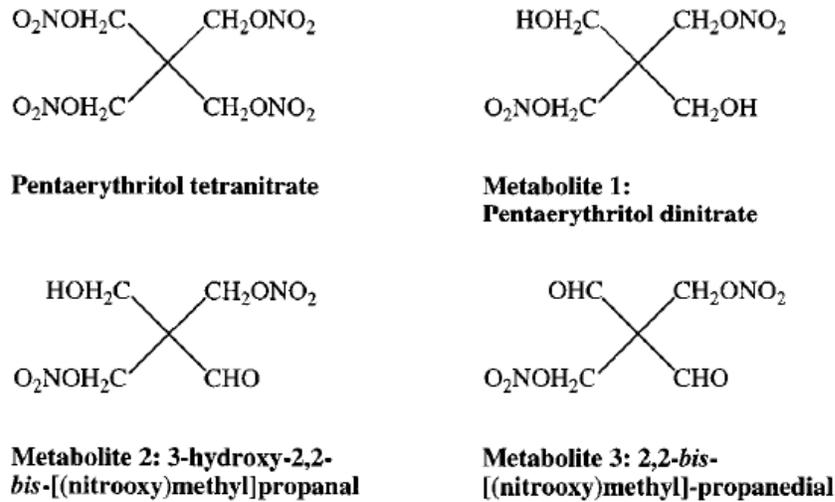


Figura 22: Reacciones catalizadas por la PETN-reductasa [51].



*Figura 23: Estructuras propuestas para los metabolitos formados en el crecimiento de *Enterobacter cloacae* PB2 con PETN como única fuente de nitrógeno [51].*

Por otro lado, el año 2012 Li Zhuang et al. evaluaron la degradación de PETN, bajo condiciones anaeróbicas, por medio de bacterias autóctonas presentes en sitios contaminados. La transformación de PETN fue estudiada utilizando nitrato y/o sulfato como aceptores de electrones y acetato como fuente de carbono. De este estudio, se obtuvo que la reducción de nitrato no es un proceso que compite con la degradación de PETN bajo condiciones donde exista suficiente suministro de carbono; de hecho, la adición de nitrato al medio mejoró la velocidad de degradación de PETN. Sin embargo, una concentración alta de nitrito (350 [mg/L]) acumulada por la reducción de nitrato causó la inhibición y retrasó temporalmente la biodegradación. Además, se obtuvo que la adición de sulfato no influye en la velocidad de transformación del PETN. En cuanto a los metabolitos formados, el PETN es secuencialmente reducido a pentaeritritol mediante la formación intermedia de pentaeritritol trinitrato, pentaeritritol dinitrato y pentaeritritol mononitrato [52].

5.4.3 Propuesta de tratamiento para los residuos de PETN

Considerando lo anterior, para tratar los residuos de PETN provenientes del estanque de acetona diluida se podría utilizar un reactor en el cual se hace reaccionar los residuos con hierro y, luego de la desnitración secuencial, obtener pentaeritritol, compuesto que se podría utilizar como materia prima para la fabricación de PETN crudo.

En el caso de la biodegradación, ésta se podría realizar en un biorreactor utilizando cepas de bacterias degradadoras de PETN, por ejemplo, *Agrobacterium radiobacter* y *Enterobacter cloacae*. Sin embargo, en este caso, no se obtendría pentaeritritol como producto.

Además, cabe destacar que este método de disposición de residuos es también extrapolable a otras familias de explosivos, por ejemplo, las dinamitas, ya que la nitroglicerina también es capaz de ser biodegradada.

6 DISCUSIÓN

Para implementar cualquiera de las alternativas propuestas es necesario cambiar el estanque de acetona diluida por un decantador de acero inoxidable, de manera de evitar que el PETN a reutilizar se contamine con elementos metálicos que podrían provocar una chispa. Al comparar las cuatro propuestas se observa que la más factible operacionalmente es la reutilización como explosivo, ya que sólo contempla la adición de un filtro y la recirculación del PETN hacia los disolvedores para formar nuevamente el grano. Sin embargo, es necesario realizar pruebas a escala piloto para comprobar que, luego de sometidos a este proceso, los residuos adquieran especificaciones iguales a las requeridas para el PETN de tipo E o Booster y que la operación sea segura. Cabe destacar que el precio promedio de un filtro Nutsche es US\$ 39.000 [53].

En caso de que no se obtuvieran resultados satisfactorios en las pruebas realizadas, es conveniente implementar la transformación de PETN en un fertilizante mediante hidrólisis alcalina ya que, tal como se mencionó anteriormente, es un método económico, seguro y en vez de generar emisiones o vertidos contaminantes, posee consecuencias positivas para el medio ambiente, ayudando al crecimiento de la vegetación. Además, este método permite generar un producto con rentabilidad económica y fácil implantación industrial. Sin embargo, la implementación puede resultar costosa debido a que es necesario comprar equipos adicionales. El costo promedio estimado de los equipos principales requeridos (reactor y filtro Nutsche) es US\$ 135.000 (Anexo G). Además, previamente es necesario realizar las pruebas mencionadas en la sección 5.2.2 para comprobar que efectivamente el producto no sea tóxico ni explosivo, no sea perjudicial para los microorganismos presentes en los suelos y ayude al crecimiento vegetal.

Como tercera opción se tiene la instalación de la planta de degradación de explosivos, que si bien es posible que no otorgue valor a la empresa, es un método económico y se obtienen productos no contaminantes y seguros de manipular, siendo posible obtener pentaeritritol en caso de utilizar hierro granular. Además, en caso de utilizar microorganismos, se tiene la ventaja de que esta planta podría servir también para la degradación de otras familias de residuos explosivos, utilizando las cepas adecuadas en cada caso. En ambos casos, considerando el precio promedio de un reactor y un filtro Nutsche, se tiene un costo estimado de US\$ 55.000 (Anexo G).

Con respecto a la propuesta de recuperar el PETN para la venta farmacéutica, se tiene la ventaja de que no es necesario cambiar la granulometría del producto; sin embargo, la cantidad de posibles clientes es reducida, teniendo la posibilidad de vender el producto solo a Laboratorio Recalcine por el momento, a menos que éste sea ofrecido como un producto nuevo a laboratorios que fabrican fármacos a base de otros nitratos, opción

que resulta ser más complicada. También se debe considerar la adquisición de la certificación que requieren los posibles clientes y la compra de nuevos equipos, lo cual conlleva un costo estimado de US\$ 80.000 (Anexo G). A pesar de que este número es más pequeño en comparación al costo de la alternativa anterior, su elección puede resultar poco conveniente debido a lo mencionado acerca de los posibles clientes; por lo cual es necesario investigar previamente si Laboratorio Recalcine estaría dispuesto a comprar este producto y, en caso de ser así, el precio que estaría dispuesto a pagar por él.

El reemplazo del método actual de disposición de residuos por alguna de las propuestas anteriores permite eliminar el riesgo asociado a la detonación y el ahorro de los gastos que ésta conlleva, además de evitar la contaminación del medio ambiente y, en algunos casos, obtener un producto a partir del cual es posible obtener valor. Sin embargo, para realizar una elección adecuada entre las alternativas propuestas es necesario hacer las pruebas correspondientes y una evaluación económica más fina de cada una, comparándolas con el método actual y considerando de forma prioritaria la seguridad de la operación.

7 CONCLUSIONES

En este trabajo de título se levantó el estado del arte sobre las tecnologías existentes para la eliminación de residuos explosivos, para luego realizar un análisis de cada familia de residuos, seleccionando aquella que es más conveniente tratar. Este análisis se llevó a cabo considerando la sensibilidad del explosivo, cantidad de residuos generados y el margen porcentual que entrega la venta de cada familia de explosivos. Con esta selección y en base a una búsqueda bibliográfica, se generaron alternativas de tratamiento para su recuperación o disposición que podrían reemplazar el método de detonación, evitando procedimientos destructivos, poco seguros y dañinos para el medio ambiente y, en algunos casos, creando valor a partir de un producto que puede ser utilizado o vendido. Por lo tanto, es posible concluir:

Las propiedades de los residuos de PETN provenientes del estanque de acetona diluida no concuerdan con las especificaciones de ningún tipo de PETN (Booster y E), por lo cual no es posible reutilizarlos directamente.

La masa neta de residuos de PETN generados en el estanque de acetona diluida es 638,16 [kg/mes].

La propuesta de recuperación de residuos más factible operacionalmente es su reutilización como explosivo, sin embargo, es necesario realizar pruebas a escala piloto para comprobar que el producto cumpla con las especificaciones requeridas para alguno de los dos tipos de PETN y que la operación sea segura.

En caso de que no se obtuvieran resultados satisfactorios en las pruebas realizadas, es conveniente implementar el proceso de hidrólisis alcalina para transformar el PETN en un fertilizante; realizando previamente las pruebas mencionadas en la sección 5.2.2.

Como tercera opción se tiene la implementación de la planta de degradación de explosivos, siendo posible obtener pentaeritritol en caso de utilizar hierro granular.

Finalmente, se tiene la recuperación para la venta farmacéutica que, a pesar de ser un método con un bajo costo de implementación, puede resultar ser poco conveniente debido a los escasos posibles clientes.

El reemplazo del método actual de disposición de residuos por alguna de las alternativas anteriores permite eliminar el riesgo asociado a la detonación, evitar la contaminación al medio ambiente y, en algunos casos, obtener un producto que posee valor.

Para realizar una elección adecuada del tratamiento de residuos de PETN es necesario hacer las pruebas correspondientes en cada caso, además

de una evaluación económica más fina de cada una y comparar los resultados con aquellos que se obtengan de una evaluación económica del método actual.

Es importante destacar que se debe considerar de forma prioritaria la seguridad y la minimización de riesgos en la operación.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Enaex S.A. Memoria Anual, Estados Financieros. Santiago, 2012. 179p.
- [2] Enaex S.A. Enaex S.A. Líder en servicio integral de fragmentación de roca y producción de Nitrato de Amonio. [En línea] <<http://www.enaex.cl/>> [consulta: 03/07/2014].
- [3] Instituto Nacional de Ecología. Peligro y Riesgo de los Residuos. [En línea] <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/139/peligro_y_riesgo.html> [consulta: 04/07/2014].
- [4] Nijs Jan Duijm*. 2001. Hazard analysis of technologies for disposing explosive waste. ELSEVIER.
- [5] Nijs Jan Duijm*, Frank Markert. 2001. Assessment of technologies for disposing explosive waste. ELSEVIER.
- [6] Benjamin A. Hunter, Kingsport, Tenn; Everett E. Gilbert, Morristown, NJ. 1987. Destruction of waste explosive by hydrogenolysis.
- [7] Codelco. Familias de explosivos. [En línea] <https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_extraccion_explosivos_familias.asp> [consulta: 02/12/2014]
- [8] Codelco. Funcionamiento de los explosivos. [En línea] <https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_extraccion_explosivos.asp> [consulta: 02/12/2014]
- [9] Gerencia Técnica de Enaex S.A. Manual de tronadura Enaex S.A. [En línea] <https://www.ucursos.cl/usuario/0aa8cf970f34da4081605da3f277ecbf/mi_blog/r/Manual_de_Tronadura_ENAEX.pdf> [consulta: 03/12/2014]
- [10] José María Pernia Llera, Carlos López Jimeno, Fernando Pla Ortiz de Urbina, Emilio López Jimeno. Manual de perforación y voladura de rocas. [En línea] <http://oa.upm.es/21848/1/20131007_PERFORACION_Y_VOLADURA.pdf> [consulta: 03/12/2014]
- [11] César Ayabaca P. Diseño de voladuras a cielo abierto. [En línea] <http://www.aimecuador.org/capacitacion_archivos_pdf/Voladura_a_CA.pdf> [consulta: 03/12/2014]
- [12] Leandro Silva. Explosivos. [Diapositivas] Santiago, 2011.
- [13] Centro de Innovación Tecnológica de Enaex, CINTEX. Explosivos. [Diapositivas]

- [14] Codelco. Propiedades de los explosivos. [En línea] <https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_extraccion_explosivospropiedades.asp> [consulta: 04/12/2014]
- [15] MI57E: Explosivos. [En línea] <https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2008/1/MI57E/1/material_docente/bajar?id_material=166068> [Consulta: 09/12/2014]
- [16] Carlos García Pacheco. Sistemas de explosivos. [En línea] <http://www.concretonline.com/pdf/10_perf_voladuras/art_tec/sistemas_explosivos_ayudantia%20_introduccion.pdf> [Consulta: 10/12/2014]
- [17] Enaex S.A. Catálogo de emulsiones de Enaex. [En línea] <<http://www.enaex.cl/downloadfile.aspx?CodSistema=20020129172812&CodContenido=20120626121574&CodArchivo=20130710170333>> [Consulta: 12/12/2014]
- [18] Jara, Luis. Entrevista personal. 13 de enero de 2015.
- [19] D. M. Chambers. 2002. Perspectives on Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) on Decomposition. Lawrence Livermore National Laboratory.
- [20] Jehuda Yinon. 1999. Forensic and Environmental Detection of Explosives. Rehovot, Wiley. 294p.
- [21] Toloza, Juan. Entrevista personal. 12 de enero de 2015.
- [22] Richard C. Dart. Medical Toxicology. 3^a ed. USA. Lippincott Williams & Wilkins, 2004. 1917p.
- [23] Parr Instrument Company. Calorímetro de detonación 6790. [En línea] <<http://www.parrinst.com/es/products/oxygen-bomb-calorimeters/6790-detonation-calorimeter/>> [Consulta: 16/12/2014]
- [24] Castillo, Alejandro. Entrevista personal. 31 de diciembre de 2014.
- [25] Conceptos básicos sobre voladuras. [En línea] <<http://www.osso.org.co/docu/tesis/2003/vibracion/B.pdf>> [Consulta: 08/12/2014]
- [26] La dinamita, una idea explosiva que brindó más seguridad. [En línea] <<http://www.elsiglodetorreon.com.mx/noticia/916485.la-dinamita-una-idea-explosiva-que-brindo-mas-seguridad.html>> [Consulta: 20/01/2015]
- [27] Mesh to Micron Conversion Chart. [En línea] <<http://www.showmegold.org/news/Mesh.htm>> [Consulta: 23/03/2015]
- [28] Marshall F. Acken. Process for crystallizing organic explosive compounds. U.S. Grant. US2024396 A. 11 junio 1940.

- [29] Carlos Perdomo. Nitrógeno. [En línea] <<http://www.fagro.edu.uy/~fertilidad/publica/Tomo%20N.pdf>> [Consulta: 23/03/2015]
- [30] Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Fertilización nitrogenada. [En línea] <http://inta.gov.ar/documentos/fertilizacion-nitrogenada/at_multi_download/file/Fertilizacion-nitrogenada.pdf> [Consulta: 25/03/2015]
- [31] Ingrid Garces M. Nitrato de sodio (Nitro, salitre). [En línea] <<http://www.uantof.cl/salitre/Nitrato%20K.pdf>> [Consulta: 26/03/2015]
- [32] Guijarro Pastor, Alicia. Método para la transformación de las sustancias explosivas en fertilizantes mediante un proceso que emplea KOH (hidróxido potásico) como agente de hidrólisis. España. ES 2131478 A1 (A62D 3/00), 16 julio 1999.
- [33] Medioambiental Valledor S.L. Tecnología de desnaturalización de explosivos. [En línea] <<http://www.valledor.es/index.php/tecnologia-de-desnaturalizacion-de-explosivos>> [consulta: 29/04/2015]
- [34] Espacenet. Situación Jurídica de INPADOC: ES2141478 (A1) – 1999-07-16. [En línea] <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/inpadoc?CC=ES&NR=2131478A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=19990716&DB=lp.espacenet.com&locale=es_LP> [Consulta: 30/04/2015]
- [35] Maxam. Maxam, shaping the world you live in. [En línea] <<http://www.maxam.net/>> [Consulta: 30/03/2015]
- [36] Red Salud UC. Angina de Pecho. [En línea] <http://redsalud.uc.cl/ucchristus/VidaSaludable/Glosario/A/angina_de_pecho.act> [Consulta: 05/04/2015]
- [37] Pubchem Open Chemistry Database. Pentaerythritol Tetranitrate. [En línea] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/pentaerythritol_tetranitrate> [Consulta: 05/04/2015]
- [38] John S. Schroeder, William H. Frishman, John D. Parker, Dominick J. Angiolillo, Christopher Woods, and Benjamin M. Scirica. Pharmacologic Options for Treatment of Ischemic Disease. En: ELLIOT M. ANTMAN, MD, MARC S. SABATINE, MD, MPH. Cardiovascular Therapeutics: A Companion to Braunwald's Heart Disease. 4^a ed. Estados Unidos, ELSEVIER, 2013. pp. 83-130.
- [39] Enrique Raviña Rubira. Medicamentos: un viaje a lo largo de la evolución histórica del descubrimiento de fármacos. Santiago de Compostela, Servizo de Publicacións e Intercambio Científico da Universidade de Santiago de Compostela, 2008. Vol. 1.

- [40] Vidal Vademecum Spain. Vademecum Mobile 2.0 [programa informático]
- [41] Ursula Jurt, MD, Tommaso Gori, MD, Amir Ravandi, PhD, Saeid Babaei, MSc, Peter Zeman, John D. Parker, MD, FACC. Differential effects of pentaerythritol tetranitrate and nitroglycerin on the development of tolerance and evidence of lipid peroxidation: a human in vivo study. Journal of the American College of Cardiology. 38(3):854-859, agosto 2001.
- [42] Tommaso Gori, MD, Abdul Al-Hesayen, MD, Courtney Jolliffe, and John D. Parker, MD. Comparison of the Effects of Pentaerythritol Tetranitrate and Nitroglycerin on Endothelium-Dependent Vasorelaxation in Male Volunteers. The American Journal of Cardiology. 91(11):1392-1394, junio 2003.
- [43] Francisco J. Moron. Farmacología Clínica. La Habana, Editorial Ciencias Médicas, 2009. 634p.
- [44] Vademecum Farmacológico-Terapéutico 1991. Santiago, Editorial Andrés Bello, 1991. 881p.
- [45] Corporación Farmacéutica Recalcine. Complejo Farmacéutico Pharmafuturo. [En línea] <http://www.recalcine.cl/?page_id=53> [Consulta: 30/04/2015]
- [46] Alfonso R. Gennaro. Remington Farmacia. 20ª ed. Buenos Aires, Editorial Médica Panamericana, 2003. 2507p.
- [47] Gabriel Arteaga Troncoso, Marcela López Hurtado, Fernando Guerra Infante. 2008. Efecto de los donadores de óxido nítrico en la inducción de la maduración cervical.
- [48] Zoe C., Neil B. Bacterial pathways for degradation of nitroaromatics. Natural Product Reports. 23: 845-850, 2006.
- [49] Li Zhuang, Lai Gui, Robert W. Gillham. Degradation of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) by Granular Iron. Environ. Sci. Technol. 42, 4534-4539, 2008.
- [50] Graham F. White, Jason R. Snape, Stephen Nicklin. Biodegradation of Glycerol Trinitrate and Pentaerythritol Tetranitrate by Agrobacterium radiobacter. Applied and Environmental Microbiology. 62(2): 637-642, 1996.
- [51] Peter R. Binks, Christopher E. French, Stephen Nicklin, Neil C. Bruce. Degradation of Pentaerythritol Tetranitrate by Enterobacter cloacae PB2. Applied and Environmental Microbiology. 62(4): 1214-1219, 1996.
- [52] Li Zhuang, Lai Gui, Robert W. Gillham. 2012. Biodegradation of pentaerythritol tetranitrate (PETN) by anaerobic consortia from a contaminated site. ELSEVIER.

- [53] Made-in-china. Secadora Filtro Nutsche (Permix, serie PNF). [En línea] <http://es.made-in-china.com/co_industrial-equip/product_Nutsche-Filter-Dryer-PerMix-PNF-series-_eiygiiyng.html> [consulta: 13/05/2015]
- [54] Universidad Autónoma de Madrid. Hierro. [En línea] <<https://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/fe.html>> [Consulta: 18/05/2015]
- [55] Luis Améstica. Dimensión, agitación y tipos de reactores. Santiago, 2012.
- [56] Abdon Somoza R. Manual de proyectos de ingeniería química. 2ª ed. Santiago, 1996. 618p.
- [57] Inflation, Depreciation, Taxation, Cash Flow and Profit. [En línea] <http://faculty.kfupm.edu.sa/che/nabaghli/CHE_COURSES/CHE%20425%281%29/Capter7/Chapter7Lec3-3.pdf> [Consulta: 02/06/2015]
- [58] Chemical Engineering Plant Cost Index (Cepci). [En línea] <<http://www.cheresources.com/invision/topic/21446-chemical-engineering-plant-cost-index-cepci/page-2>> [Consulta: 10/06/2015]
- [59] Alibaba. Mezclador a prueba de explosiones. [En línea] <<http://spanish.alibaba.com/product-gs/explosion-proof-mixer-1985726881.html>> [Consulta: 15/06/2015]

9 ANEXOS

9.1 ANEXO A: PROPIEDADES DE LOS EXPLOSIVOS ENCARTUCHADOS [9]

PRODUCTO	Densidad (g/cc)	VOD (m/s)	Presión de detonación (Kbar)	Energía (Kcal/kg)	Resistencia al agua	Volumen de gases (l/kg)	POTENCIA RELATIVA AL ANFO	
							En peso	En volumen
DINAMITAS								
Dinaprimer	1,17	4070	49	767	Nula	835	0,83	1,25
Dinatron	1,19	4070	66	1070	12 horas	968	1,13	1,72
Permcarb	1,33	2260	17	526	4 horas	561	0,57	0,97
Samsonita	1,25	4720	69	791	8 horas	818	0,85	1,36
Tronex Plus	1,18	5100	77	1173	12 horas	942	1,22	1,85
Amongelatina 60%	1,50	3030	35	986	72 horas	718	1,02	1,96
Softrón	1,19	3324	33	1070	12 horas	968	1,13	1,72
Sismogelatina	1,45	5700	118	1500	15 días	673	1,48	2,75

EMULSIONES

	Densidad (g/cc)	VOD (m/s)	Presión de detonación (Kbar)	Energía (Kcal/kg)	Hrs.	Volumen de gases (l/kg)	En peso	En volumen
Emulex	1,15	4600	61	941	72	930	1,01	1,49
Emulex H	1,15	4400	56	1015	72	904	1,07	1,58
Emulex CN	1,15	4600	61	930	72	920	1,00	1,47
Enaline	1,11	5000	69	805	72	997	0,89	1,27
Blastex	1,22	5000	76	805	72	997	0,89	1,39
Emultex E-1	1,28	5300	90	691	72	977	0,79	1,30
Emultex E-2	1,20	5000	74	688	72	972	0,78	1,20

APD

Iniciador Cilindrico	1,62	7300	216	1338	ilimitada	692	1,50	3,12
Cono rompedor	1,62	7300	216	1338	ilimitada	692	1,50	3,12
Minibooster, Miniblaster, Uphole	1,62	7300	216	1338	ilimitada	692	1,50	3,12

9.2 ANEXO B: PROPIEDADES DE LOS EXPLOSIVOS A GRANEL [9]

PRODUCTO	Densidad (g/cc)	VOD (m/s)	Presión de detonación (Kbarr)	Energía (Kcal/kg)	Resistencia al agua	Diámetro Mínimo	Volumen de gases (1/kg)	POTENCIA RELATIVA AL ANFO	
								En peso	En volumen
ANFO	0,78	4000	32	912	nula	1 ½ "	1050	1,00	1,00
AL-2	0,78	4680	43	960	nula	2-1/2	1032	1,04	1,04
AL-4	0,78	4700	43	1029	nula	2-1/2	1004	1,10	1,1
AL-6	0,80	4720	45	1098	nula	2-1/2	976	1,16	1,15
AL-8	0,80	4660	43	1179	nula	2-1/2	941	1,23	1,26
AL-10	0,83	4600	44	1278	nula	2-1/2	895	1,31	1,39
ANFO Liviano	0,50	3000	13	821	nula	2-1/2	1086	0,92	0,59
Blendex 930	1,0	3920	40	630	nula	4 "	1075	0,93	0,93
Blendex 940	1,20	3950	47	803	4 hrs.	5	1085	0,91	1,4
Blendex 945	1,30	4200	57	789	4 hrs.	5	1089	0,89	1,48
Blendex 950	1,30	4150	56	776	8 hrs.	6	1094	0,88	1,47
Blendex 930-AI	1,0	4110	42	885	Nula	4 "	1055	0,98	0,98
Blendex 940-AI	1,20	4080	50	859	4 hrs.	5"	1064	0,95	1,46
Blendex 950-AI	1,28	3510	41	832	8 hrs.	6"	1072	0,93	1,57
Blendex S	1,32	3630	101	704	4 hrs	37260	1060	0,87	1,39
Emultex N	1,32	3940	51	721	16 hrs.	6	1111	0,84	1,39
Emultex S2	1,30	5500	109	694	16 hrs.	5	1093	0,81	1,25
Emultex G	1,00 - 1,30	4480	65	702	16 hrs.	4	1130	0,82	1,26

9.3 ANEXO C: CANTIDADES GENERADAS DE CADA UNO DE LOS RESIDUOS EXPLOSIVOS DE ENAEX.

Producto	Total [ton/a]
Matriz	65,5
Pentolita	25,1
Dinamita	49,0
Nitrocarbonitratos (Anfo--Nitrato de Amonio)	3,2
Enaline	1,0
PETN	31,7
Total	175,9

9.4 ANEXO D: PROPIEDADES DEL PETN [19][20]

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$C_5H_8N_4O_{12}$
Color	Blanco
Forma de cristal	Tetragonal
Densidad [g/cm^3]	1,76
Peso molecular	316,15
Punto de fusión [$^{\circ}C$]	141,3
Calor de combustión [Kcal/g]	1,96
Calor de formación [Kcal/g]	0,41
Calor de detonación [Kcal/g]	1,50
Temperatura de detonación [$^{\circ}C$]	210
Energía de activación [Kcal/mol]	47,08
Presión de vapor [torr]	
a 25 [$^{\circ}C$]	$1,4 \times 10^{-8}$
a 97 [$^{\circ}C$]	$8,38 \times 10^{-4}$
a 139 [$^{\circ}C$]	$7,08 \times 10^{-2}$
Solubilidad [g/100 g]	
en agua	0,0002 (20 [$^{\circ}C$])
en cloroformo	0,06 (19 [$^{\circ}C$])
en etanol	0,2 (20 [$^{\circ}C$])
en tolueno	0,23 (20 [$^{\circ}C$])
en dietil éter	0,25 (20 [$^{\circ}C$])
en benceno	0,30 (20 [$^{\circ}C$])
en acetato de etilo	6,3 (19 [$^{\circ}C$])
en acetona	20,3 (20 [$^{\circ}C$])

9.5 ANEXO E: FICHAS TÉCNICAS DEL PETN

9.5.1 PETN tipo Booster

▶ CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

Fórmula	$C(CH_2ONO_2)_4$	
Densidad (bulk)	0,95 - 1,10	g/cc
Punto de fusión	140 mínimo	°C
Calor de combustión	6.377	kJ/kg
Contenido de Nitrógeno	17,5 mínimo	%
Velocidad de detonación (PETN seco)	8.000	m/s
Volumen de gases	780	L/kg
Solubilidad en agua	Nula	
Materias insolubles en acetona	0,10 máximo	%
Alcalinidad (como NaOH)	0,010 máximo	%
Acidez (como H ₂ SO ₄)	0,010 máximo	%
Partículas duras	Ninguna	
Impurezas visibles	Ninguna	
Color	Blanco	

► **CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS**

Escurrimiento (embudo de bronce)	Sin requisito de escurrimiento	
Forma de cristal	Irregular	
Granulometría **		
Sobre malla 30	0,0	%
Sobre malla 60	85,0	% mín.
Bajo malla 60	15,0	% máx.

** Mallas ASTM, E-11 Standard.

9.5.2 PETN tipo E

► **CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS**

Fórmula	$C(CH_2ONO_2)_4$	
Densidad (bulk)	0,95 - 1,10	g/cc
Punto de fusión	140 mínimo	°C
Calor de combustión	6.377	kJ/kg
Contenido de Nitrógeno	17,5 mínimo	%
Velocidad de detonación (PETN seco)	8.000	m/s
Volumen de gases	780	L/kg
Solubilidad en agua	Nula	
Materias insolubles en acetona	0,10 máximo	%
Alcalinidad (como NaOH)	0,010 máximo	%
Acidez (como H ₂ SO ₄)	0,010 máximo	%
Partículas duras	Ninguna	
Impurezas visibles	Ninguna	
Color	Blanco	

► CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS

Escurrimiento (embudo de bronce)	75 s máx. *	
Forma de cristal	Hexagonal	
Granulometría **		
Sobre malla 20	1,0	% máx.
Sobre malla 60	89,0	% mín.
Sobre malla 70	5,0	% máx.
Sobre malla 100	3,5	% máx.
Bajo malla 100	1,5	% máx.

* Considera una muestra de 100 g de PETN seco. El tiempo total de escurrimiento máximo es de 75 s. (en embudo de bronce Enaex).

** Mallas ASTM, E-11 Standard.

9.6 ANEXO F: TABLA DE CONVERSIÓN DE MALLA HASTA MICRONES [27]

U.S. Mesh	Pulgadas	Micrones	Milímetros
3	0,2650	6.730	6,730
4	0,1870	4.760	4,760
5	0,1570	4.000	4,000
6	0,1320	3.360	3,360
7	0,1110	2.830	2,830
8	0,0937	2.380	2,380
10	0,0787	2.000	2,000
12	0,0661	1.680	1,680
14	0,0555	1.410	1,410
16	0,0469	1.190	1,190
18	0,0394	1.000	1,000
20	0,0331	841	0,841
25	0,0280	707	0,707
30	0,0232	595	0,595
35	0,0197	500	0,500
40	0,0165	400	0,400
45	0,0138	354	0,354
50	0,0117	297	0,297
60	0,0098	250	0,250
70	0,0083	210	0,210

80	0,0070	177	0,177
100	0,0059	149	0,149
120	0,0049	125	0,125
140	0,0041	105	0,105
170	0,0035	88	0,088
200	0,0029	74	0,074
230	0,0024	63	0,063
270	0,0021	53	0,053
325	0,0017	44	0,044
400	0,0015	37	0,037

9.7 ANEXO G: MEMORIA DE CÁLCULO

9.7.1 Cálculo de los porcentajes de ganancia/pérdida de los productos de Enaex pertenecientes a matrices y PETN.

Con el costo de fabricación del producto (C) y el precio de venta del producto (P), se calcula el porcentaje de ganancia/pérdida utilizando la siguiente expresión:

$$\% \text{ ganancia/pérdida} = \frac{P - C}{C} * 100$$

Cabe destacar que las unidades, tanto de C como de P, son [USD/ton].

9.7.2 Cálculo de la masa neta de residuos de PETN generados en el estanque de acetona diluida

Considerando que la masa de las muestras es 200 [g] y que la masa promedio de los sólidos secos es 106,35 [g] (Tabla 3), se calcula el porcentaje de los residuos que corresponde a PETN:

$$\%PETN = \frac{m_{secos}}{m_{total}} * 100 = \frac{106,35 [g]}{200[g]} * 100 = 53,18\%$$

Por lo tanto, si en un mes se genera 1.200 [kg] de residuos en el estanque, la masa neta de residuos de PETN es:

$$m_{PETN} = 1.200 \left[\frac{kg}{mes} \right] * 0,5318 = 638,16 \left[\frac{kg}{mes} \right]$$

9.7.3 Cálculo de la composición química de los nitratos

Considerando que la fórmula molecular del PETN es $C_5H_8N_4O_{12}$, se tiene que su masa molecular es:

$$PM_{PETN} = 5 * PM_C + 8 * PM_H + 4 * PM_N + 12 * PM_O$$

$$PM_{PETN} = 5 * 12,01 + 8 * 1 + 4 * 14 + 12 * 16$$

$$PM_{PETN} = 316,05 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

Luego, se calcula el porcentaje de nitrógeno que contiene el compuesto:

$$\%N_{PETN} = \frac{m_N}{PM_{PETN}} * 100 = \frac{4 * 14 \left[\frac{g}{mol} \right]}{316,05 \left[\frac{g}{mol} \right]} * 100 = 17,7\%$$

Donde m_N corresponde a la masa molar del nitrógeno en $[g/mol]$. Para calcular el porcentaje de nitrógeno de los otros compuestos (KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$ y $NaNO_3$) el procedimiento a seguir es análogo.

9.7.4 Estimación de los precios de los equipos principales de las alternativas

9.7.4.1 Degradación con hierro granular y biodegradación

Para el desarrollo de este cálculo se consideran los siguientes datos:

$$PM_{PETN} = 0,3161 \left[\frac{kg}{mol} \right] \quad (\text{Sección 9.7.3})$$

$$PM_{Fe^0} = 0,05585 \left[\frac{kg}{mol} \right]$$

$$\rho_{PETN} = 1.760 \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (\text{Anexo D})$$

$$\rho_{Fe^0} = 7.874 \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad [54]$$

El volumen que ocupa la masa de residuos de PETN es:

$$V_{PETN} = \frac{638,16 [kg]}{1.760 \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 0,36 [m^3]$$

Por otro lado, la cantidad de moles de residuos de PETN es:

$$n_{PETN} = \frac{m_{PETN}}{MM_{PETN}} = \frac{638,16 [kg]}{0,3161 \left[\frac{kg}{mol} \right]} = 2.019 [mol]$$

Considerando que para degradar 1 [mol] de PETN se debe utilizar 16 [mol] de Fe^0 [49], la cantidad de Fe^0 que se requiere es:

$$m_{Fe^0} = 2.019 [mol PETN] * \frac{16 [mol Fe^0]}{1 [mol PETN]} * 0,05585 \left[\frac{kg}{mol Fe^0} \right] = 1.804,2 [kg]$$

Lo cual corresponde a un volumen de:

$$V_{Fe^0} = \frac{1.804,2 [kg]}{7.874 \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 0,23 [m^3]$$

Por lo tanto, el volumen del líquido (V_L) es:

$$V_L = V_{PETN} + V_{Fe^0} = 0,36 [m^3] + 0,23 [m^3] = 0,59 [m^3] = 590 [L]$$

Como la razón entre la altura del reactor (H_T) y del líquido dentro del reactor (H_L) debe ser 0,8 [55], entonces, considerando que d es el diámetro del reactor, la relación entre los volúmenes correspondientes (V_T y V_L) debe ser:

$$\frac{V_L}{V_T} = \frac{\pi * \frac{d^2}{4} * H_L}{\pi * \frac{d^2}{4} * H_T} = \frac{H_L}{H_T} = 0,8 \quad (12)$$

Por lo tanto, se debe considerar un reactor de volumen igual a:

$$V_T = \frac{V_L}{0,8} = \frac{590 [L]}{0,8} = 737,5 [L]$$

Un reactor de esta capacidad posee un FOB igual a US\$ 10.000 al año 1992 [56].

Además, considerando que el índice CEPCI del año 1992 es 358 [57] y el de febrero de 2015 es 570,5 [58], el precio FOB del equipo al 2015 es:

$$FOB_{2015} = FOB_{1992} * \frac{CEPCI_{2015}}{CEPCI_{1992}} = US\$ 10.000 * \frac{570,5}{358} = US\$ 15.936$$

Finalmente, considerando que el precio promedio estimado de un filtro Nutsche de acero inoxidable es US\$ 39.000 [53], el costo total estimado de esta alternativa es US\$ 54.936.

9.7.4.2 Fabricación de un líquido fertilizante

El PETN forma parte de un 9,1% del contenido del reactor [32], por lo cual la masa total (M) es:

$$\frac{9,1}{100} = \frac{m_{PETN}}{M}$$

$$M = \frac{638,16 [kg]}{0,091}$$

$$M = 7.012,7 [kg]$$

A partir de esto, se puede calcular el volumen aproximado que ocupa el resto de los componentes (KOH y H₂O₂):

- **KOH** ($\rho_{KOH} = 2.120 \left[\frac{kg}{m^3} \right]$)

El KOH forma parte de un 13,6% del contenido del reactor [32], por lo cual su masa es:

$$\frac{13,6}{100} = \frac{m_{KOH}}{M}$$

$$m_{KOH} = 7.012,7 [kg] * 0,136 = 953,73 [kg]$$

Entonces, su volumen es:

$$V_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{\rho_{KOH}} = \frac{953,73 [kg]}{2.120 \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 0,45 [m^3]$$

- **H₂O₂** ($\rho_{H_2O_2} = 1.450 \left[\frac{kg}{m^3} \right]$)

El H₂O₂ forma parte de un 0,1% del contenido del reactor [32]. Procediendo de forma análoga:

$$\frac{0,1}{100} = \frac{m_{H_2O_2}}{M}$$

$$m_{H_2O_2} = 7.012,7 [kg] * 0,001 = 7,013 [kg]$$

$$V_{H_2O_2} = \frac{m_{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2}} = \frac{7,013 [kg]}{1.450 \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 0,005 [m^3]$$

- **H₂O** ($\rho_{H_2O} = 1.000 \left[\frac{kg}{m^3} \right]$)

$$m_{H_2O} = M - (m_{PETN} + m_{KOH} + m_{H_2O_2})$$

$$m_{H_2O} = 5.414 [kg]$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{5.414 [kg]}{1.000 \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 5,414 [m^3]$$

Luego, como el agua corresponde al 72% del volumen total del contenido del reactor [32], se tiene que el volumen total del líquido (V_L) es:

$$V_L = \frac{V_{H_2O}}{0,72} = \frac{5,414 [m^3]}{0,72} = 7,52 [m^3] = 7.520 [L]$$

Utilizando la ecuación 12, se tiene que el volumen del reactor (V) es:

$$V = \frac{7.520 [L]}{0,8} = 9.400 [L]$$

Un reactor de acero inoxidable de esta capacidad tiene un FOB igual a US\$ 60.000 al año 1992 [56]. Siguiendo un procedimiento análogo al de la sección 9.7.4.1, su precio al año 2015 es:

$$FOB_{2015} = FOB_{1992} * \frac{CEPCI_{2015}}{CEPCI_{1992}} = US\$ 60.000 * \frac{570,5}{358} = US\$ 95.615$$

Finalmente, considerando el precio promedio de un filtro Nutsche de acero inoxidable (US\$ 39.000), el costo total estimado es US\$ 134.615.

9.7.4.3 Recuperación para uso farmacéutico

Considerando el precio promedio de un filtro Nutsche de acero inoxidable y el de un mezclador de acero inoxidable (US\$ 41.000 [59]), se tiene que el costo promedio estimado de esta alternativa es US\$ 80.000.