

APRUEBA “PROTOCOLO PARA VALIDACION DE METODOLOGÍAS DE BALANCE DE MASA DE ARSÉNICO Y AZUFRE EN FUENTES EMISORAS DE ACUERDO AL D.S. 28/ 2013 MMA”.

RESOLUCION EXENTA N° 694

Santiago, 21 AGO 2015

VISTOS:

Lo dispuesto en el artículo segundo de la Ley N° 20.417, que establece la Ley Orgánica de la Superintendencia del Medio Ambiente; en la Ley N° 19.880, que establece las Bases de los Procedimientos Administrativos que rigen los Actos de los Órganos de la Administración del Estado; en la Ley N° 19.300, sobre Bases Generales del Medio Ambiente; en el D.S. N° 28 de 2013, del Ministerio del Medio Ambiente, que establece norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico; en el D.S. N° 76 de 2014, del Ministerio del Medio Ambiente; en el Decreto con Fuerza de Ley N° 3, de 11 de septiembre de 2010, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, que Fija la Planta de la Superintendencia del Medio Ambiente; y en la Resolución N° 1.600, de 30 de octubre de 2008, de la Contraloría General de la República, que fija normas sobre exención del trámite de Toma de Razón;

CONSIDERANDO:

1° El inciso primero del artículo 2° de la Ley Orgánica de la Superintendencia del Medio Ambiente, que establece que esta Superintendencia es el servicio público creado para ejecutar, organizar y coordinar el seguimiento y fiscalización de los instrumentos de carácter ambiental que dispone la Ley, entre ellos las normas de emisión;

2° La letra ñ) del artículo 3° de la Ley Orgánica de la Superintendencia del Medio Ambiente, que establece que esta Superintendencia tiene como atribución el impartir directrices técnicas de carácter general y obligatorio, definiendo los protocolos, procedimientos y métodos de análisis que los organismos fiscalizadores, las entidades acreditadas conforme a dicha ley y, en su caso, los sujetos de fiscalización, deberán aplicar para el examen, control y medición del cumplimiento de las normas de emisión;

3° Lo dispuesto en el artículo 11 del D.S. N° 28 de 2013, del Ministerio del Medio Ambiente, que establece norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico, que asigna el control y la fiscalización de la misma a esta Superintendencia, de conformidad con lo establecido en el artículo segundo de la ley N° 20.417, y en el artículo 12 de la misma norma, que señala que la Superintendencia del Medio Ambiente establecerá los protocolos para implementar los balances de masa de arsénico y azufre.

4° El Oficio Ordinario N° 1166, de 6 de julio de 2015, de la Superintendencia del Medio Ambiente, dirigido al Ministerio del Medio Ambiente, en el cual se acompañó el documento técnico “Protocolo para validación de metodologías de balance de masa de arsénico y azufre en fuentes emisoras de acuerdo al D.S. 28/ 2013 MMA”, con la finalidad de solicitar su informe previo, en virtud del artículo 48 bis de la Ley N° 19.300, por tratarse de un acto administrativo para la ejecución o implementación de normas de emisión;

5° El Oficio Ordinario N° 153039, de 28 de julio de 2015, del Ministerio del Medio Ambiente, dirigido a la Superintendencia del Medio Ambiente, por el cual informa, en virtud de lo dispuesto en el artículo 48 bis de la Ley N° 19.300, pronunciándose favorablemente sobre el documento técnico;

6° Por lo anterior, esta Superintendencia se halla en condiciones de aprobar definitivamente el documento técnico “Protocolo para validación de

metodologías de balance de masa de arsénico y azufre en fuentes emisoras de acuerdo al D.S. 28/ 2013 MMA”.

**RESUELVO:**

**PRIMERO.** Apruébase el documento técnico “Protocolo para validación de metodologías de balance de masa de arsénico y azufre en fuentes emisoras de acuerdo al D.S. 28/ 2013 MMA”, cuyo texto íntegro se acompaña a la presente resolución, entendiéndose formar parte de la misma.

**SEGUNDO.** La aplicación del presente protocolo será obligatorio para todas las fuentes emisoras afectas al cumplimiento del D.S. N° 28 de 2013, del Ministerio del Medio Ambiente, que establece norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico.

**TERCERO.** La presente resolución entrará en vigencia en la fecha de su publicación en el Diario Oficial.

**CUARTO.** El texto original del protocolo que se aprueba mediante la presente resolución será archivado en la Oficina de Partes de la Superintendencia del Medio Ambiente, y además estará accesible al público en su página web: [www.sma.gob.cl](http://www.sma.gob.cl)

**ANOTESE, PUBLIQUESE EN DIARIO OFICIAL, CUMPLASE Y ARCHIVESE.**

  
  
DHE/RVC/JJR/JJV/JRF

**Distribución:**

- Fiscalía
- División de Fiscalización
- Ministerio del Medio Ambiente
- Oficina de Partes



Superintendencia del Medio Ambiente  
Gobierno de Chile

**PROTOCOLO PARA VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS DE BALANCE DE MASA DE ARSÉNICO Y  
AZUFRE EN FUENTES EMISORAS DE ACUERDO AL D.S. 28/2013 MMA.**

**SANTIAGO, Agosto 2015**



1.	INTRODUCCIÓN .....	2
2.	CONCEPTOS UTILIZADOS .....	2
3.	DEFINICIÓN DE SISTEMA Y LÍMITES PARA BALANCES DE MASA .....	4
3.1.	SISTEMA Y LÍMITES .....	4
3.2.	FLUJOS Y NODOS .....	6
3.2.1.	NODOS .....	6
3.2.2.	FLUJOS .....	6
3.3.	BALANCES DE MASA .....	8
3.3.1.	BALANCE MENSUAL .....	9
3.3.2.	BALANCE ANUAL .....	9
3.4.	VALIDACIÓN DEL BALANCE As y S .....	10
3.4.1.	APLICACIÓN FLUJOS AJUSTADOS AL BALANCE DE As y S .....	11
4.	METODOLOGÍAS DE MUESTREO, INCREMENTOS Y ANÁLISIS QUÍMICO .....	12
4.1.	MUESTREO .....	12
4.2.	FRECUENCIA DE MUESTREO, INCREMENTOS Y GENERACIÓN DE LA MUESTRA .....	12
4.3.	ANÁLISIS QUÍMICO .....	13
5.	REPORTE DE LAS METODOLOGÍAS PARA APROBACIÓN .....	14
5.1.	REQUERIMIENTOS GENERALES .....	14
5.2.	IDENTIFICACIÓN DEL SISTEMA .....	15
5.3.	FLUJOS DE ENTRADA .....	16
5.4.	FLUJOS DE SALIDA .....	16
5.5.	FLUJOS INTERMEDIOS (INVENTARIOS) .....	17
5.6.	VALIDACIÓN DE LOS BALANCES .....	17
5.7.	MUESTREO .....	18
5.8.	ANÁLISIS QUÍMICO .....	19

## 1. INTRODUCCIÓN

En virtud de las exigencias contenidas en el D.S. N°28/2013 del Ministerio del Medio Ambiente (MMA), que establece Norma de Emisión para Fundiciones de Cobre y Fuentes Emisoras de Arsénico, donde se indica en su artículo N° 12 que *“La Superintendencia del Medio Ambiente establecerá los protocolos para implementar los balances de masa de arsénico y azufre”* y considerando las exigencias contenidas en el artículo N° 11 del mismo decreto, donde se indica que *“Corresponderá el control y fiscalización del cumplimiento del presente decreto a la Superintendencia del Medio Ambiente, en conformidad a lo dispuesto en el artículo 2° de la Ley Orgánica de la Superintendencia del Medio Ambiente, contenida en el artículo segundo de la Ley N° 20.417”* se ha definido el siguiente protocolo para regular aspectos técnicos asociados a las metodologías de balance de masas de arsénico y azufre (As y S en adelante), con la finalidad de estandarizar y asegurar resultados confiables y comparables entre las distintas fuentes, de manera de evaluar el cumplimiento de los límites de emisión, con información válida.

El presente protocolo, tiene como alcance los procedimientos para la realización de los balances de masas de arsénico y azufre que se llevan a cabo en fuentes afectas al D.S. N°28/2013 MMA, para estimar sus emisiones de estos contaminantes, así como también, definir y estandarizar los términos técnicos utilizados por las mismas.

Con este fin, primero se definirán los conceptos relevantes, el sistema donde se aplicará el balance, las metodologías de muestreo y análisis, las ecuaciones matemáticas que rigen las metodologías de balance de As y S y la forma de reportar la información, a la Superintendencia del Medioambiente.

## 2. CONCEPTOS UTILIZADOS

Para todos los efectos de este protocolo, se entenderá lo siguiente, por cada uno de los conceptos listados:

- a) **BALANCE DE MASA:** El balance de masa es una expresión de la Ley de conservación de la materia, esto es, la masa se distribuye entre las entradas, las salidas y la acumulación dentro de los límites de un sistema definido. De esta forma, la ejecución de un balance de masa para un material determinado, consiste en la cuantificación de las entradas, salidas y acumulaciones de un sistema, en un intervalo de tiempo determinado.
- b) **FUENTE EMISORA:** toda fundición de cobre o cualquier otra fuente industrial emisora de As donde se realiza un tratamiento térmico de compuestos minerales o metalúrgicos de cobre y oro, cuyo contenido de As en la alimentación sea superior a 0,005% en peso en base mensual.
- c) **PORCENTAJES DE CAPTURA Y FIJACIÓN:** Capacidad de una fuente emisora, expresada en porcentaje, de colectar, retener y/o abatir una o más sustancias tóxicas o elementos precursores de contaminantes, tales como azufre y arsénico.
- d) **AJUSTE:** Para este documento, ajuste corresponde al método matemático que permite cuadrar el balance de Cu y/o Fe, considerando los distintos tipos de errores que se generan al medir o estimar variables.
- e) **VALIDACIÓN:** Para este documento, validación corresponderá al proceso mediante el cual el balance de As y/o S se corrobora, a través de los flujos ajustados del balance de Cu o Fe.
- f) **MATA o EJE:** Sulfuros de cobre y hierro producto de la fusión de concentrados de cobre.
- g) **ESCORIA DE DESCARTE:** Mezcla de óxidos de hierro y silicatos u otros compuestos que se generan durante el proceso productivo de la fuente emisora, que no se realimenten a ninguna operación unitaria considerada en la fuente emisora y que sea descartada para su disposición final en botaderos o para su posterior tratamiento en una unidad distinta de procesamiento de materiales.
- h) **METAL BLANCO O PLATEADO:** Fase producto del proceso de fusión conversión y del proceso de limpieza de escoria, que contiene entre 70 y 75% de cobre. El cobre del metal blanco se encuentra en forma de sulfuro de cobre.
- i) **POLVOS:** Concentrado alimentado o fases líquidas que condensan y son arrastradas por los gases.
- j) **COBRE BLISTER:** cobre metálico impuro producto de la conversión de matas de cobre con un contenido de impurezas “típica” de 0,01% S y 0,5 % O.

- k) **CIRCULANTE O CARGA FRÍA:** Material que se genera en el proceso y que reingresa a éste en distintos puntos, con fines de refrigerar, o para recuperar cobre contenido en el mismo.
- l) **NODO:** Punto en donde entran y/o salen más de dos flujos.
- m) **FLUJO:** Masa, cantidad de sustancia o volumen que pasa por un determinado nodo, por unidad de tiempo, por ejemplo: t/h, mol/h y m<sup>3</sup>/h, respectivamente.
- n) **PESO SECO:** Flujo másico de una entrada, salida o de inventario sin contenido de humedad.
- o) **FINO:** Cantidad de masa de un elemento dado, en un peso seco.
- p) **MATERIAL DE INVENTARIO:** Materiales acumulados dentro de los límites del sistema, los principales son los concentrados, la carga fría o circulante y los polvos, también se incluyen los materiales en proceso de fundición. Este material acumulado es inventariado el último día del mes en balance denominándose material de inventario. La mayor parte de este material es recirculado al sistema.
- q) **MATERIAL DE LIMPIEZA:** Material fino de impureza, contenido en el material recuperado en operaciones de mantención y/o limpieza mayor o cualquier mantención prolongada en la Fundición, durante el reemplazo parcial o total de equipos o partes de equipos, o como consecuencia de la suspensión temporal o permanente en la operación de uno o varios equipos, ocurridas en un mes dado.
- r) **INCREMENTO:** Fracción puntual extraída desde una unidad de muestreo en una sola operación del instrumento de muestreo. Cantidad representativa y acotada de un producto. En el artículo 27 del D.S. N° 75/2008 MINSEGPRES se encuentra una recomendación del N° de incrementos que deben conformar la muestra de un flujo dado.
- s) **COMPÓSITO:** Mezcla formada por las muestras debidamente ponderadas que provienen de una o más unidades de muestreo y que está destinada a representar el conjunto de éstas unidades en cuanto a su fracción del material de interés (arsénico por ejemplo); cada muestra está constituida a su vez de varios incrementos; el compósito es lo que finalmente se envía al laboratorio para el análisis químico
- t) **MUESTRA:** La parte de una unidad de muestreo generalmente obtenida por la unión de incrementos o fracciones de ésta y destinada a representar a la unidad en cuanto a la fracción del material de interés (arsénico por ejemplo), contenido en ésta.

### 3. DEFINICIÓN DE SISTEMA Y LÍMITES PARA BALANCES DE MASA

Para verificar el cumplimiento de los límites máximos de emisión anual de  $\text{SO}_2$  y As, y del porcentaje de captura y fijación de As y S, las fuentes afectas al D.S. 28/2013 MMA deberán presentar a la Superintendencia del Medio Ambiente, para su aprobación, las metodologías específicas conforme las cuales realizarán los balances de masa mensuales y anual para azufre y arsénico. Estas metodologías deberán ajustarse a los requerimientos y condiciones presentadas en el presente protocolo.

Como se mencionó en el presente documento primero caracteriza el sistema y sus límites, para luego definir las metodologías de muestreo y análisis, además de las ecuaciones matemáticas que rigen el cálculo y la validación del balance de masa.

#### 3.1. SISTEMA Y LÍMITES

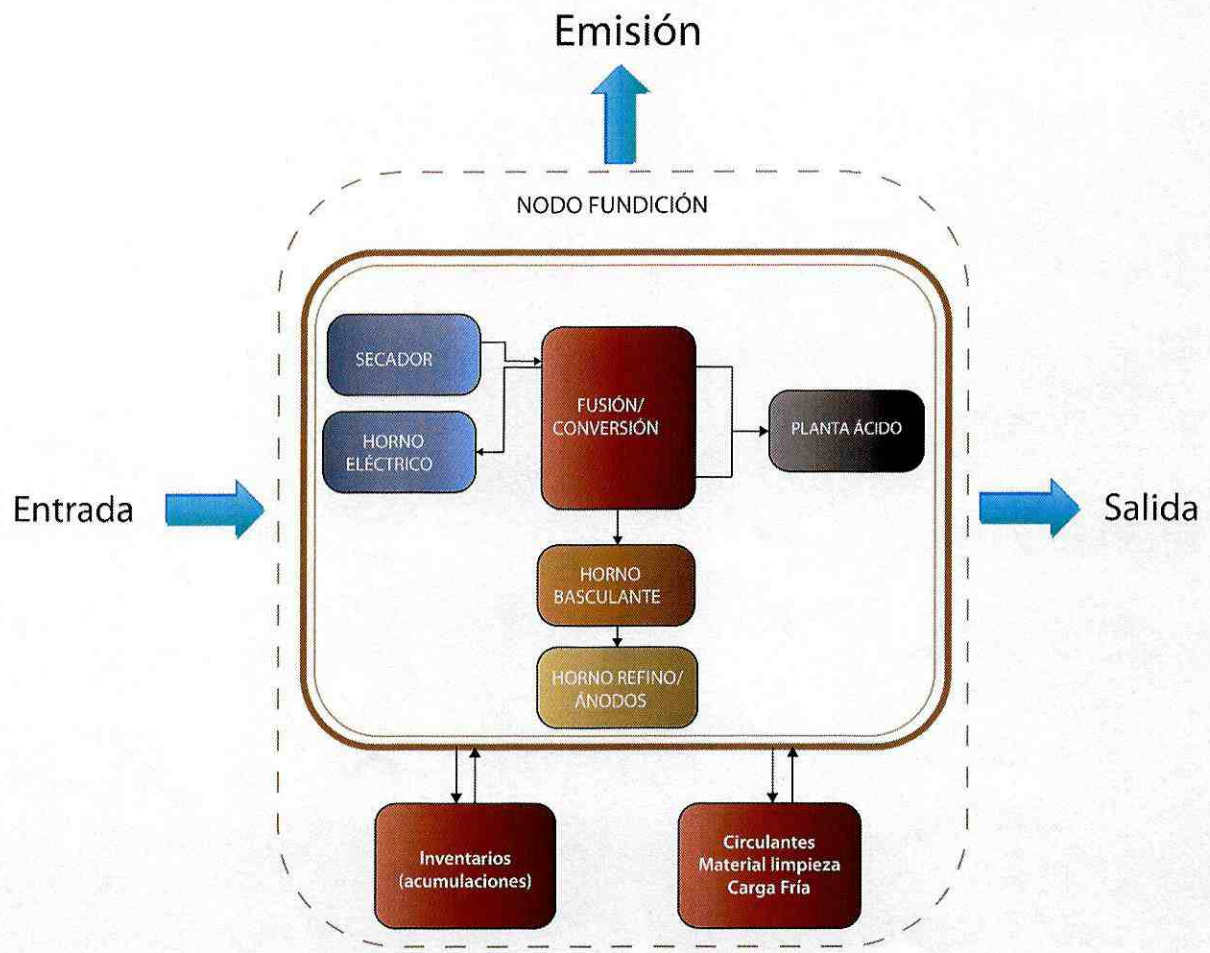
Los procesos sobre el cual se aplicará el balance másico corresponden al "sistema" (Figura 1), este tiene límites asociados, los cuales a su vez delimitan la fuente emisora sobre la cual se construye el balance de masa de As y S. En función de estos límites se determinan los flujos de entrada y salida, considerados para establecer el balance, así como también los acopios o inventario, en un período determinado (generalmente un mes).

El límite del sistema, para definir los flujos de entrada se ubicará inmediatamente antes de los equipos de tostación, si existieran, o antes de los equipos de secado de material o, si éstos no existieran, de los equipos de fusión. De no ser posible este requerimiento, la fuente emisora deberá justificar técnica y económicamente por qué este requerimiento no puede ser cumplido. En este caso, la fuente emisora deberá mantener un registro diario con información detallada e independiente de la cantidad de material y de su contenido de arsénico que se maneja en las operaciones unitarias existentes entre el límite de entrada del sistema, fijado por la fuente emisora, y las unidades de tostación, secado o fusión, dependiendo del caso.

Del mismo modo, si una fuente emisora maneja el material de circulantes fuera de los límites del sistema y, por lo tanto, considera los movimientos de este material circulante como flujos de entrada y salida para el balance de As y S, deberá mantener un registro semanal con información detallada e independiente de este tipo de material, incluyendo cantidad másica del material y el contenido de arsénico.

En general, se deberán considerar los siguientes flujos: las escorias de descarte; los productos finales, cobre blister, cobre refinado, ánodos de cobre u otros; los polvos captados no recirculados y tratados en procesos independientes; y los efluentes de lavado de los gases metalúrgicos (este tema es tratado en detalle en el punto 3.2).

Figura 1 – Sistema



Fuente: Elaboración propia<sup>1</sup>

<sup>1</sup> La figura no representa necesariamente el proceso productivo de todas las fundiciones, sino que corresponde a una representación general y referencial de este.



## 3.2. FLUJOS Y NODOS

A continuación se caracterizan los flujos a considerar en el balance (entradas, salidas, e inventarios) y los nodos donde establecen las ecuaciones de balance.

### 3.2.1. NODOS

Un nodo es una representación simplificada de un sub-sistema productivo, en el cual es posible establecer ecuaciones del balance.

Los balances se construyen sobre un modelo de nodos y flujos que representa adecuadamente el proceso productivo mostrado en la Figura 1. Los nodos representan sub-procesos que acumulan materiales y para los cuales es posible establecer la siguiente ecuación para el cálculo del balance:

$$\text{Entradas} + \text{Existencia inicial} = \text{Salidas} + \text{Existencia final}$$

De otra forma, el nodo corresponde al proceso unitario o al punto en donde entran o salen más de dos flujos.

### 3.2.2. FLUJOS

Los flujos<sup>2</sup> representan movimientos de materiales que entran o salen de un nodo, en el periodo definido para el balance (un mes generalmente). Estos pueden ser de tres tipos:

- Flujo de entrada: Flujo que NO tiene asociado un nodo de origen pero si uno de destino.
- Flujo de salida: Flujo que NO tiene asociado un nodo de destino pero si uno de origen.
- Flujo intermedio o inventario: Flujo que tiene asociado uno nodo de origen y uno de destino.

#### 3.2.2.1. FLUJOS DE ENTRADA

Los flujos de entrada corresponderán a los siguientes:

- Concentrado Propio de Cu o Au.
- Concentrado externo.
- Calcinas.
- Scrap (sobrantes y restos de ánodos).
- Fundentes (cuarzo, ceniza de soda, carbonato de calcio u otros, según sea el caso).
- Cementos de Cobre.
- Polvos de Entrada.

También deberán considerarse como flujos de entrada otros flujos tales como:

- Blíster externo.
- Ánodos externos rechazados o restos de estos.
- Circulante o carga fría (dependiendo de las necesidades operacionales).
- Otros (se deberán informar y justificar su calidad de flujo de entrada).

Las metodologías deberán ajustar sus flujos a la nomenclatura mencionada, cualquier otro flujo que la fundición considere de entrada, deberá justificarse.

<sup>2</sup> Como se mencionó en la sección 3.1, si una fuente emisora maneja el material de circulantes fuera de los límites del sistema y, por lo tanto, considera los movimientos de este material circulante como flujos de entrada y salida para el balance de As y S, deberá incluir estos flujos donde corresponda (entrada o salida), manteniendo registro semanal con información detallada e independiente de este tipo de material, incluyendo cantidad másica del material y el contenido de arsénico.

### 3.2.2.2. FLUJOS DE SALIDA

Los flujos de salida corresponderán a los siguientes:

- Ácido sulfúrico.
- Ácido sulfúrico grado C (No podrá considerarse como RIL).
- Polvos captados no recirculados producto de la operación de equipos de control.
- Efluentes producto de la limpieza de los gases.
- Escorias de descarte producto de la limpieza de escoria.
- Ánodo, Raf u otro refinado.
- Circulante o carga fría (dependiendo de las necesidades operacionales).
- Otros (se deberán informar y justificar su calidad de flujo de salida).

Las metodologías deberán ajustar sus flujos a la nomenclatura mencionada, cualquier otro flujo que la fundición considere de salida, deberá justificarse.

Respecto de los flujos de escoria, se establece que el titular deberá presentar expresamente la forma en que cuantificará, estimará, o el método con que medirá, el flujo másico de la escoria de descarte. Esto con el fin de ponderar a una de las incertidumbres más importantes del proceso.

### 3.2.2.3. FLUJOS INTERMEDIOS O INVENTARIO

Para el balance mensual, corresponden a materiales acumulados dentro de los límites del sistema. Los principales corresponden a los concentrados, circulante o carga fría, polvos y material recuperado por operación de limpieza continua de polvos u otros residuos en la nave de la fundición que sean factibles de recuperar. Este material acumulado es inventariado el último día del mes, en el balance mensual respectivo, denominándose material de inventario. En general este material es recirculado al sistema.

Para el caso del balance anual, este incluye los materiales de limpieza (que no se contabilizan dentro del balance mensual). Estos corresponden al material fino de impureza contenido en el material recuperado en operaciones de mantención y/o limpieza mayor o cualquier mantención prolongada en la Fundición, o durante el reemplazo parcial o total de equipos o partes de equipos, o como consecuencia de la suspensión temporal o permanente en la operación de uno o varios equipos, ocurridas en un periodo dado.

### 3.3. BALANCES DE MASA

A continuación se presenta el desarrollo matemático de las ecuaciones generales que definen el balance de masa para As y S, por medio del cual es posible obtener la emisión de dichos contaminantes. Específicamente, para el nodo Fundición, se tiene que la acumulación de masa es igual al flujo de masa que entra menos el flujo de masa que sale, así:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{entra} - \dot{m}_{sale} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $m$  es el peso en toneladas y  $\dot{m}$  es el flujo másico en toneladas por hora. Discretizando la ecuación diferencial anterior (ya que el balance se tomará en 12 incrementos temporales de 1 mes), se obtiene:

$$\frac{m^p - m^{p-1}}{\Delta t} = \dot{m}_p_{entra} - \dot{m}_p_{sale} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $p$  corresponde al mes en curso y  $p-1$  al mes inmediatamente anterior. Multiplicando por el tiempo

$$m^p - m^{p-1} = (\dot{m}_p_{entra} - \dot{m}_p_{sale}) \times \Delta t \quad \text{Ec. 3}$$

Luego

$$m^p - m^{p-1} = m^p_{entra} - m^p_{sale} \quad \text{Ec. 4}$$

Luego, la emisión puede denominarse como una salida incógnita, así:

$$m^p - m^{p-1} = m^p_{entra} - m^p_{sale} - m^p_{emisión} \quad \text{Ec. 5}$$

Despejando:

$$m^p_{emisión} = m^p_{entra} - m^p_{sale} - (m^p - m^{p-1}) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde  $p$  corresponde al mes en curso o final de mes y  $p-1$  al mes anterior o inicio de mes. El balance anteriormente descrito aplica como metodología de para determinar la emisión de arsénico y/o azufre, en el proceso de fundición de cobre.

### 3.3.1. BALANCE MENSUAL

Los balances de masa mensuales de azufre y arsénico se obtienen como la diferencia entre las cantidades netas de azufre y de arsénico que ingresan a la fuente emisora y las cantidades netas de azufre y arsénico presentes en todos los flujos de salida, menos la cantidad neta acumulada mensualmente.

Estableciendo el As acumulado como lógica de balance, se tiene lo siguiente:

$$As(\text{acumulado}) = As(\text{final}) - As(\text{inicial}) \quad \text{Ec. 7}$$

Ahora bien, este balance no es cero, y justamente esa diferencia es el As emitido, el que puede representarse de la siguiente manera:

$$\text{Emisión } As(\text{mes}) = \sum As(\text{entrada}) - \sum As(\text{salida}) - \Delta As(\text{acumulado}) \quad \text{Ec. 8}$$

O bien:

$$\text{Emisión } As(\text{mes}) = \sum As(\text{entrada}) - \sum As(\text{salida}) - [As(\text{final}) - As(\text{inicial})] \quad \text{Ec. 9}$$

Para el azufre se sigue la misma metodología de cálculo, pues la ecuación de conservación de masa se aplica a cualquier elemento. Así:

$$S(\text{acumulado}) = S(\text{final}) - S(\text{inicial}) \quad \text{Ec. 10}$$

Y

$$\text{Emisión } S(\text{mes}) = \sum S(\text{entrada}) - \sum S(\text{salida}) - [S(\text{final}) - S(\text{inicial})] \quad \text{Ec. 11}$$

### 3.3.2. BALANCE ANUAL

A continuación se definen las ecuaciones generales que determinan el balance anual de As y S.

$$\text{Emisión } As_{\text{año}} = \sum As(\text{entrada, año}) - \sum As(\text{salida, año}) - [As(\text{final, año}) - As(\text{inicial, año})] - \sum ML_{As} \quad \text{Ec. 12}$$

$$\text{Emisión } S_{\text{año}} = \sum S(\text{entrada, año}) - \sum S(\text{salida, año}) - [S(\text{final, año}) - S(\text{inicial, año})] - \sum ML_S \quad \text{Ec. 13}$$

Donde ML corresponde a material de limpieza (ver punto 2), el cual se desglosa como sigue:

$$\begin{aligned} \sum ML_{As} = & ML_{As(\text{enero})} + ML_{As(\text{febrero})} + ML_{As(\text{marzo})} + ML_{As(\text{abril})} + ML_{As(\text{mayo})} + \\ & ML_{As(\text{junio})} + ML_{As(\text{julio})} + ML_{As(\text{agosto})} + ML_{As(\text{septiembre})} + \\ & ML_{As(\text{octubre})} + ML_{As(\text{noviembre})} + ML_{As(\text{diciembre})} \end{aligned} \quad \text{Ec. 14}$$

$$\begin{aligned} \sum ML_S = & ML_{S(\text{enero})} + ML_{S(\text{febrero})} + ML_{S(\text{marzo})} + ML_{S(\text{abril})} + ML_{S(\text{mayo})} + ML_{S(\text{junio})} + \\ & ML_{S(\text{julio})} + ML_{S(\text{agosto})} + ML_{S(\text{septiembre})} + ML_{S(\text{octubre})} + \\ & ML_{S(\text{noviembre})} + ML_{S(\text{diciembre})} \end{aligned} \quad \text{Ec. 15}$$

Con esto se tiene el balance anual de las emisiones de As y S.

### 3.4. VALIDACIÓN DEL BALANCE As y S

Para validar los balances de As y S se utilizan los pesos secos de los flujos determinados a través del balance de Cu y/o Fe ajustado. El balance de Cu ajustado corresponde al balance conciliado a través de un método matemático de ajuste como mínimos cuadrados, lagrange, u otro. Este último es un dato bastante confiable, ya que forma parte del negocio de las fuentes reguladas. Las metodologías deberán incluir al menos una validación por el balance de Cu y/o Fe.

Para llevar a cabo la validación, es necesario considerar un balance de pesos secos, lo que es posible realizar ya que se cuenta con la medición de los pesos secos de cada flujo de entrada, salida y acumulado. Al realizar el balance, se tiene:

$$\text{Peso seco acumulado} = \text{Peso seco que entra} - \text{Peso seco que sale} \quad \text{Ec. 16}$$

O bien,

$$\text{Peso seco acumulado} - \text{Peso seco que entra} + \text{Peso seco que sale} = 0 \quad \text{Ec. 17}$$

Al reemplazar los pesos secos medidos en la ecuación anterior, esta no es igual a cero, debido a que existen fuentes de error en los datos medidos (experimentales) inherentes al proceso, entre estas se pueden mencionar: error aleatorio asociado a la reproducibilidad, error sistemático que entrega datos sesgados, error accidental, etc. Por este motivo para cuadrar el balance se requiere un método de ajuste, cuyo resultado es un balance ajustado de pesos secos.

Ahora bien, para ajustar esta ecuación (ecuación anterior), es posible realizar un balance de cobre, ya que como se mencionó es el parámetro con los datos más confiables dentro del sistema. Para esto se tienen los pesos secos ajustados de cada flujo de entrada, salida y acumulado y el análisis químico para cobre de cada uno de éstos flujos, denominado ley base. A diferencia del balance para arsénico anteriormente presentado, no hay un flujo de emisión de cobre, por lo tanto, al multiplicar el peso seco del flujo por la fracción en peso de cobre (porcentaje dividido por cien) se obtiene el peso de cobre o fino de cobre en todos los flujos.

$$\text{Fino Cu en flujo 1} = \text{Peso seco flujo 1} \times \% \text{ en peso Cu en flujo} \frac{1}{100} \quad \text{Ec. 18}$$

Al realizar el balance de cobre, se tiene:

$$Cu_{\text{acumulado}} = Cu_{\text{entra}} - Cu_{\text{sale}} \quad \text{Ec. 19}$$

O bien,

$$Cu_{\text{acumulado}} - Cu_{\text{entra}} + Cu_{\text{sale}} = 0 \quad \text{Ec. 20}$$

Al igual que para los pesos secos, al reemplazar los finos de cobre en la ecuación anterior, esta no cuadra, es decir, es distinta de cero. Para ajustar los pesos secos primero se obtiene el peso seco ajustado, dividiendo el fino de cobre ajustado por la ley base.

$$\text{Peso seco ajustado} = \frac{\text{Fino Cu ajustado}}{\text{Ley Base de Cu}} \quad \text{Ec. 21}$$

Con los pesos secos ajustados obtenidos por la fórmula anterior nuevamente tenemos una ecuación de balance desajustada. Por este motivo, para cuadrar los pesos secos se ajustan con la metodología de Lagrange, mínimos cuadrados u otro.

Con los pesos secos y finos de cobre ajustados se obtienen las leyes ajustadas de cobre.

$$\text{Ley Cu ajustada} = \frac{\text{Fino Cu ajustado}}{\text{Peso seco ajustado}} \quad \text{Ec. 22}$$

### 3.4.1. APLICACIÓN FLUJOS AJUSTADOS AL BALANCE DE As y S

Es importante destacar que los balances de As y S no se ajustan directamente, si no que al contar con los flujos, los pesos secos ajustados y sus leyes, en cada flujo, estos se aplican para obtener un balance de As y S validado.

Para el balance de arsénico se tienen los pesos secos ajustados de cada flujo de entrada, salida y acumulado y el análisis químico para arsénico de cada uno de éstos flujos.

Luego se multiplica el peso seco del flujo ajustado por la fracción en peso de arsénico (porcentaje dividido por cien) y así se obtiene el peso de arsénico o fino de arsénico en todos los flujos.

$$\text{Fino As en flujo } i = \text{Peso seco flujo } i_{(\text{ajustado})} \times \frac{\% \text{ en peso As en flujo } i}{100} \quad \text{Ec. 23}$$

Si el análisis está en ppm (cuando hay muy poco Cu), entonces la ecuación anterior se divide por 10.000.

$$\text{Fino As en flujo } i = \text{Peso seco flujo } i \times \frac{\% \text{ en peso As en flujo } i}{100 \times 10000} \quad \text{Ec. 24}$$

Conocido el fino de arsénico en cada flujo se reemplazan en la ecuación anterior, según corresponda (flujo entrada, salida o acumulado), obteniéndose el balance de As validado:

$$\text{Emisión validada } As_{mes} = As_{(\text{entrada})} - As_{(\text{salida})} - [As_{(\text{final})} - As_{(\text{inicial})}] \quad \text{Ec. 25}$$

Para el azufre se sigue la misma metodología de cálculo, así se tiene:

$$\text{Fino S en flujo } i = \text{Peso seco flujo } i_{(\text{ajustado})} \times \frac{\% \text{ en peso S en flujo } i}{100} \quad \text{Ec. 26}$$

Conocido el fino de azufre en cada flujo se reemplazan en la ecuación<sup>3</sup>:

$$\text{Emisión validada } S_{mes} = S_{(\text{entrada})} - S_{(\text{salida})} - [S_{(\text{final})} - S_{(\text{inicial})}] \quad \text{Ec. 27}$$

Para realizar algún ajuste en el balance de arsénico y de azufre se deberá considerar lo siguiente, en orden jerárquico:

- Primero, ajustar los flujos máxicos de acuerdo a los balances de cobre y/o hierro.
- Segundo, si no cuadra el balance de arsénico y/o de azufre, variar la concentración de arsénico y/o de azufre de acuerdo al rango de concentración de los mismos, del resultado del análisis químico (el análisis químico entrega el promedio junto con la desviación de la muestra).
- Tercero, si no cuadra el balance de arsénico y/o de azufre volver al punto inicial.

<sup>3</sup> Para determinar el porcentaje de azufre en cada flujo, se toma para análisis la misma muestra con la cual se analizó el Cu y As. La única diferencia entre una metodología y otra es la técnica de análisis químico.

## 4. METODOLOGÍAS DE MUESTREO, INCREMENTOS Y ANÁLISIS QUÍMICO

Este capítulo permite establecer las bases del sistema de toma de muestras requerido para la determinación de los elementos contenidos en las muestras representativas de los flujos.

### 4.1. MUESTREO

Para obtener la ley base de As y S, es necesario tomar muestras y luego analizarlas, estas muestras deben obtenerse en puntos que coincidan con la medición de flujo. Como un ejemplo se muestran algunos puntos de muestreo de los flujos de entrada y salida de una fuente emisora:

- En la alimentación.
- En la escoria.
- En el producto final (ánodos o Cu refinado).
- En los polvos metalúrgicos retirados del proceso.
- En los efluentes de lavado de gases.
- Circulantes o carga Fría.
- Otras Salidas: Según las características del flujo, de conformidad a lo señalado en los puntos precedentes.

La Tabla 1 contiene las condiciones mínimas a considerar en el desarrollo de la planificación del muestreo con sus correspondientes incrementos.

### 4.2. FRECUENCIA DE MUESTREO, INCREMENTOS Y GENERACIÓN DE LA MUESTRA

A continuación se presentan las frecuencias mínimas de muestreo, cada muestra corresponderá a una mezcla homogénea de incrementos.

Tabla 1 – Parámetros mínimos de muestreo

<b>Flujo</b>	<b>Punto de muestreo (a cada unidad de muestreo)</b>	<b>Número mínimo de incrementos (por unidad de muestreo)</b>	<b>Número mínimo de compósitos.</b>
<b>Flujo de Entrada</b>	<i>Proceso discontinuo: 1 camión, 1 tolva, 1 carro de ferrocarril, 1 carga o camada preparada en cancha.</i>	<i>10 por unidad de muestreo</i>	<i>Uno cada 500 toneladas de material o por proveedor (si es &lt; 500 ton)</i>
	<i>Proceso continuo: correa transportadora o ducto</i>	<i>4 por hora</i>	<i>Uno cada 8 horas (3 compósitos diarios).</i>
<b>Flujo de Salida</b>	<i>Escoria de Descarte</i>	<i>3 incrementos por olla o taza. Punto de sangría 3 incrementos por hora. 20 incrementos o 3 sondajes por cancha.</i>	<i>Uno diario</i>
	<i>Producto final: ánodo, blister u otro semejante.</i>	<i>5 perforaciones por ánodo (número de ánodos: 0,25 % del ciclo de moldeo) Punto de sangría o canal: 3 incrementos por ciclo, uno al inicio, otro al medio, y otro al final del ciclo de moldeo.</i>	<i>Uno por ciclo de operación.</i>
<b>Otros flujos de salida</b>	<i>Proceso discontinuo: un camión u otro equivalente, un contenedor.</i>	<i>10 por unidad de muestreo</i>	<i>Uno por unidad de muestreo</i>
	<i>Proceso continuo: un ducto o línea de flujo.</i>	<i>1 muestra por hora</i>	<i>Uno diario</i>

<i>Flujo</i>	<i>Punto de muestreo (a cada unidad de muestreo)</i>	<i>Número mínimo de incrementos (por unidad de muestreo)</i>	<i>Número mínimo de compósitos.</i>
<i>Material Circulante</i>	<i>Un camión u otro equivalente, una carga en zona de acopio.</i>	<i>10 por unidad de muestreo</i>	<i>Uno por lote, máximo de 500 ton.</i>

Fuente: Artículo 27 D.S. N° 75/2008 MINSEGPRES.

Cualquier modificación a lo indicado en la Tabla 1, deberá ser justificada técnicamente por el titular.

#### 4.3. ANÁLISIS QUÍMICO

Las técnicas analíticas para determinar el contenido de arsénico disuelto y/o el arsénico contenido en los efluentes líquidos, según corresponda, son las siguientes:

- Espectrofotometría de Absorción Atómica.
- Emisión de Plasma de Acoplado Inductivamente (ICP-OES).
- Fluorescencia de Rayos X (FRX).
- Una técnica analítica de referencia o equivalente designada o aprobada por una institución nacional o internacional.

Si bien los métodos indicados son específicos para arsénico, en general también son apropiados para la determinación de otros parámetros (los dos primeros principalmente). Para el caso del azufre también es posible utilizar un analizador elemental de carbono/azufre.

Respecto de los requisitos que deberán mantener los laboratorios, la Superintendencia del Medio Ambiente está en la etapa de implementación de los procedimientos para la autorización de las entidades. En dicho contexto, aquellas actividades para las cuales no existan autorizaciones y/o acreditaciones que hayan sido emitidas por algún organismo del Estado con competencia en fiscalización ambiental o por el INN, previo a la entrada en plena vigencia de la Ley 20.417, podrán continuar desarrollándose de manera provisoria, sin necesidad de que la entidad que realiza dicha actividad sea autorizada por parte de esta Superintendencia.

Esto regirá hasta que la Superintendencia del Medio Ambiente establezca los requisitos específicos para realizar dichas actividades.



## 5. REPORTE DE LAS METODOLOGÍAS PARA APROBACIÓN

A continuación se presentan los requerimientos y la forma de presentación de las metodologías de balance de masa de As y S, de acuerdo a lo expuesto en el punto 3. Cada uno de estos puntos deberá considerarse como un apartado del reporte, indicando claramente la información solicitada en cada uno de ellos.

### 5.1. REQUERIMIENTOS GENERALES

Las metodologías deberán presentarse en formato físico y digital, y deberán contener los siguientes puntos generales:

- Introducción: indicar generalidades de la fuente, años de operación, ubicación, nivel de producción anual, etc.
- Resumen: indicar un breve resumen de la metodología propuesta
- Titular: se deberá incluir la tabla siguiente, llenando la información solicitada.

**Tabla 2 – Información del titular de la fuente**

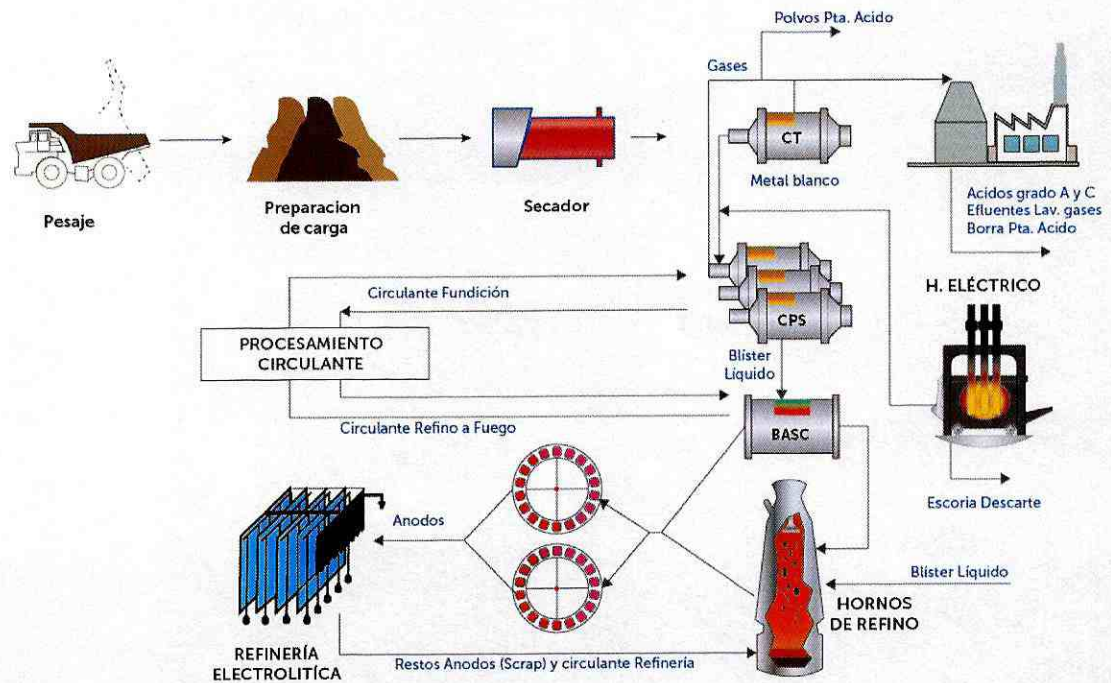
Titular de la actividad, proyecto o fuente fiscalizada:		RUT o RUN:	
Identificación de la fuente:			
Dirección:	Región:	Provincia:	Comuna:
Correo electrónico:		Teléfono:	
Representante Legal:		RUT:	
Dirección:	Teléfono:	Correo electrónico:	

Luego se deberá incluir lo siguiente.

## 5.2. IDENTIFICACIÓN DEL SISTEMA

En este punto se deberá indicar claramente el sistema y sus límites de acuerdo a lo mencionado en el punto 3.1, para esto deberán incluir un diagrama de flujo general, indicando todos los procesos que realiza la fundición, y todos los flujos del balance.

Figura 2 – Ejemplo de diagrama a presentar



Fuente: Elaboración Propia.

Adicionalmente, en este punto, el titular deberá entregar una tabla, como la siguiente, con la descripción de los equipos e instalaciones que mantiene.

Tabla 3 – Descripción de equipos e instalaciones

Equipo/instalación	Cantidad	Dimensiones	Capacidad	Marca/modelo	Año instalación

### 5.3. FLUJOS DE ENTRADA

Los flujos de entrada deberán identificarse de acuerdo a lo indicado en el punto 3.2 y 3.2.2.1; y presentarse de acuerdo a la tabla siguiente.

**Tabla 4 – Flujos de entrada**

Concentrado Propio Cu o Au
Concentrado externo
Calcinas
Scrap
Fundentes (detallar)
Cementos de Cobre
Polvos de Entrada
Blíster externo
Ánodos externos rechazados o restos de estos
Otras Entradas (describir y detallar)

Los flujos de entrada considerados como otros, deberán justificarse e incluirse en la Tabla 4.

### 5.4. FLUJOS DE SALIDA

Los flujos de salida deberán identificarse de acuerdo a lo indicado en el punto 3.23.1 y 3.2.2.2; y presentarse de acuerdo a la tabla siguiente.

**Tabla 5 – Flujos de salida**

Ácido sulfúrico
Ácido sulfúrico grado C
Polvos captados no recirculados producto de la operación de equipos de control
Efluentes producto de la limpieza de los gases
Escorias de descarte producto de la limpieza de escoria
Ánodo, Raf u otro refinado
Circulante o carga fría (dependiendo de las necesidades operacionales).
Otras salidas (describir y detallar)

Los flujos de salida considerados como otros, deberán justificarse e incluirse de la manera indicada en la Tabla 5.

Para el caso de la escoria de descarte, en este punto se deberá presentar la estimación o método de medición con el que se cuantificará el flujo másico de la escoria de descarte, para el balance de arsénico, de acuerdo a lo indicado en el punto 3.2.2.2.

## 5.5. FLUJOS INTERMEDIOS (INVENTARIOS)

Las metodologías deberán identificar claramente los inventarios acumulados, para esto se presenta la Tabla 6, con la denominación de los inventarios a considerar.

**Tabla 6 – Inventarios**

<b>Flujo variación de inventarios</b>
<b>Inicial</b>
Inventario Escoria
Inventario Metal Blanco
Inventario Polvos
Inventario Carga Fría
Inventario Circulantes
Inventario Ánodos
Inventario Cargas Líquidas
Inventario Moldes
Inventario Ladrillos
Otros
Limpieza
<b>Final</b>
Inventario Escoria
Inventario Metal Blanco
Inventario Polvos
Inventario Carga Fría
Inventario Circulantes
Inventario Ánodos
Inventario Cargas Líquidas
Inventario Moldes
Inventario Ladrillos
Otros
Limpieza

## 5.6. VALIDACIÓN DE LOS BALANCES

Todos los flujos considerados en el balance deberán validarse de acuerdo a lo mencionado en el punto 3.4 y 3.4.1 del presente documento.

## 5.7. MUESTREO

El titular deberá presentar él o los tipos de muestreo a realizar para obtener la ley seca de As y S por cada flujo, de acuerdo al punto 4.

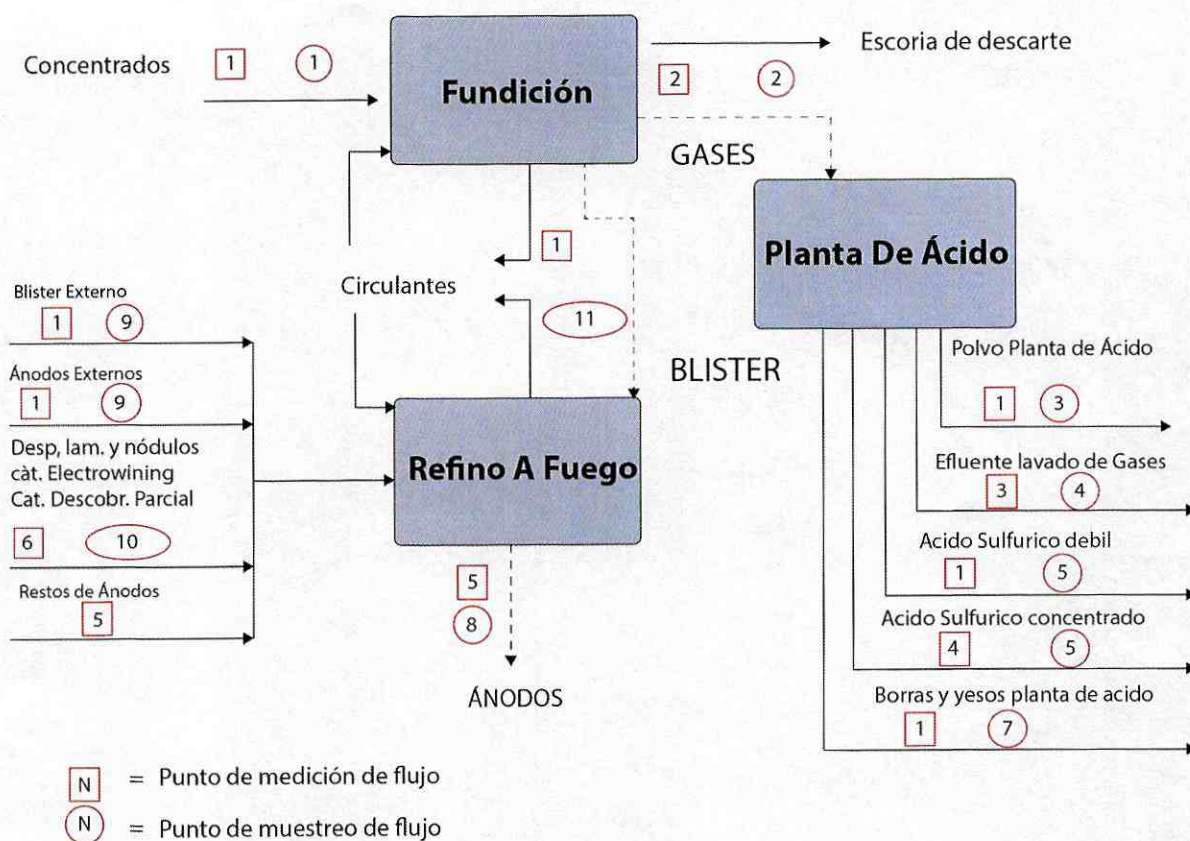
Para esto deberá presentar una tabla con los puntos de muestreo y el proceso asociado a cada tipo de muestra.

Tabla 7 – Descripción de muestreos

Tipo de flujo	Punto de muestreo	Forma de determinación	Metodología	Frecuencia	Tipo de muestreo	Nº incrementos
Entradas (describir los flujos)						
Circulantes (describir los flujos)						
Salidas (describir los flujos)						

Además deberá presentar un esquema de flujos con puntos de muestreo y/o medición, similar al siguiente<sup>4</sup>:

Figura 3 – Ejemplo de diagrama con puntos de medición y de muestreo.



Fuente: Elaboración propia.

<sup>4</sup> El esquema presentado es solo referencial y no representa necesariamente el proceso de todas las fuentes reguladas.

## 5.8. ANÁLISIS QUÍMICO

El titular deberá presentar el o los tipos de análisis químicos a realizar a las muestras de acuerdo al punto 4.3, indicando la(s) metodología(s) por cada tipo de muestra.

**Tabla 8 – Descripción del análisis químico**

Flujo	Frecuencia de análisis	Tipo de muestreo/equipos	Límite de detección As	Límite de detección S	Técnica análisis As	Error As	Técnica análisis S	Error S
Entradas								
(Describir los flujos)								
Salidas								
(Describir los flujos)								
Inventarios								
(Describir los flujos)								