

# Explosivos y Medioambiente

**Hugo Fuentealba Quiroz**  
Teniente Primero

**María Angélica Muñoz M.**  
Licenciada en Química



## ---Los Autores---



### **Hugo Fuentealba Quiroz**

El Teniente Primero Hugo Fuentealba Quiroz es Oficial de la Armada de Chile e Ingeniero Politécnico Militar en Sistemas de Armas con mención en Munición, Propelentes y Explosivos (2013-2015).

Posee el título de Profesor Militar de Academia de Ejército y es Master of Science en “Explosives Ordnance Engineering”; grado académico obtenido luego de los estudios realizados en la Universidad de Cranfield (Reino Unido) entre el año 2021 y 2022.

Actualmente, se desempeña como Jefe del Departamento de Explosivos del Arsenal Naval de Talcahuano.



### **María Angélica Muñoz Morales**

Licenciada en Química con mención en Medio Ambiente y Química Ambiental de profesión de la Universidad Católica de la Santísima Concepción, donde su área de investigación se centró principalmente en la implementación de metodologías para la determinación de contaminantes orgánicos persistentes disueltos en aguas superficiales en la Patagonia Norte de Chile (río Puelo, Fiordo y Seno de Reloncaví).

Tiene experiencia en investigación en el área de ciencias ambientales, contaminación, recursos hídricos y química ambiental. Participó como co-investigadora en proyectos financiados por DINREG-UCSC 12/2018 y Fondecyt 3180307. Co-autora del artículo “Seasonal Changes of the Organochlorine Pesticides (OCPs) in Surface Waters of Patagonian Fjord”, que se encuentra en proceso de publicación.

Actualmente se desempeña como asesor técnico químico en el Departamento de Explosivos del Arsenal Naval de Talcahuano.



**Comité editorial**

Coronel Alex Hellman Navarrete

**Editora:**

Sra. Denisse Olgún Arias

**Diseño de portada:**

Sr. Marcelo Gómez Román

ISBN (pendiente)

**Editado en la Academia Politécnica Militar del Ejército de Chile**

Primera edición 2023



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

# **EXPLOSIVOS Y MEDIO AMBIENTE**

En búsqueda de un equilibrio entre el desarrollo en defensa y el  
cuidado de nuestro entorno

**Hugo Fuentealba Quiroz**

Teniente Primero

Armada de Chile

**María Angélica Muñoz Morales**

Licenciada en Química mención Medio Ambiente y Química Ambiental

Armada de Chile

---

ACADEMIA POLITÉCNICA MILITAR

SANTIAGO 2023



## **AGRADECIMIENTOS**

A la Academia Politécnica Militar, por la oportunidad de aportar al conocimiento a nivel nacional, y a la Armada de Chile, por la formación académica y experiencias profesionales que hicieron posible la elaboración del presente artículo.

## **PRESENTACIÓN**

Un medio ambiente adecuado es primordial para la realización de toda actividad humana efectiva, siendo relevante el cuidado y protección de éste, con el fin de preservar la naturaleza y asegurar la supervivencia de todos los seres vivos.

En la actualidad, los estudios y datos recogidos por la comunidad científica son una evidencia clara del deterioro que ha sufrido el eco sistema, por lo que, revertir esta situación se ha convertido en algo esencial y las actividades militares no están ajeno a ello.

Los autores analizan la situación de un campo de entrenamiento en función de las actividades desarrolladas y los agentes contaminantes liberados, así como su posible transporte a través de los medios (aire, agua, suelo) hacia los potenciales receptores que se encuentran presentes en el hábitat local. Además, se describen doctrinas y metodologías que han sido implementadas en el Reino Unido y Canadá, buscando proyectar el desarrollo del sector Defensa en armonía con el cuidado del medio ambiente.

Finalmente, el ensayo proporciona un marco teórico para avanzar en la identificación preliminar del impacto medioambiental de las actividades militares en el país y ofrece información necesaria para planificar la ejecución de estudios de suelo, aguas superficiales y subterráneas, así como procesos de extracción de muestras y métodos analíticos recomendados por la literatura.

Como Director de la Academia Politécnica Militar presento esta publicación que es un aporte real para la toma de conciencia y la determinación de riesgos que el deterioro del medio ambiente representa.

ALEX HELLMAN NAVARRETE

Coronel

Director de la Academia Politécnica Militar

# **EXPLOSIVOS Y MEDIOAMBIENTE**

En búsqueda de un equilibrio entre el  
desarrollo en defensa y el cuidado de  
nuestro entorno

**Autores:** Hugo Fuentealba Quiroz.

María Angélica Muñoz Morales.

Este libro constituye la XI versión de la colección de ensayos de la  
Academia Politécnica Militar del Ejército de Chile.



# ÍNDICE

Introducción	3
1. Generalidades de un campo de entrenamiento contaminado con materias energéticas	6
1.1. Modelo conceptual de un campo de entrenamiento	7
1.2. Materias energéticas	11
1.2.1. Nitraminas	12
1.2.2. Nitroaromáticos	15
1.2.3. Propelentes	17
1.2.4. Otros Explosivos Insensibles	18
1.3. Comportamiento de materias energéticas en el medioambiente en función de sus propiedades	21
1.3.1. Disolución	22
1.3.2. Balance de Masa	23
1.3.3. Degradación	24
1.3.4. Otros procesos	25
2. Estudios de suelo	26
2.1. Muestreo de Múltiple-incremento	26
2.2. Procesamiento de la muestra de suelo obtenida mediante el método de múltiple-incremento	34
3. Estudios en aguas subterráneas y superficiales	38
3.1. Métodos de perforación	39
3.2. Limpieza del equipamiento entre perforaciones	39
3.3. Pozos de extracción	40
3.4. Purga del pozo y extracción de muestras	42
3.5. Análisis de las muestras	44
4. Métodos analíticos para identificar y cuantificar materias energéticas presentes en una muestra	45
4.1. Preparación de la muestra	46
4.2. Detección y análisis químicos de los explosivos	50
4.2.1. Técnicas espectroscópicas y espectrométricas	50
4.2.2. Técnicas cromatográficas	54

5.	Herramientas que han sido utilizadas para clasificar el nivel riesgo medioambiental en un campo de entrenamiento	65
5.1.	Mapas de vulnerabilidad	66
5.2.	Mapas de peligro	69
6.	Metodologías para la gestión medioambiental en el sector defensa	76
6.1.	POEMS	78
	Conclusión	88
	Referencias	89
	Glosario	96

## **INTRODUCCIÓN**

Los polígonos o campos de entrenamiento se consideran fundamentales para mantener las capacidades de defensa de una nación, ya que permiten preparar a las Fuerzas Operativas para utilizar de manera correcta el material bélico. Para el caso de nuestro país, este último aspecto es inherente a las Fuerzas Armadas, por cuanto la ley demanda un adecuado nivel de alistamiento del personal y el material, en virtud de defender la patria [Ley 18.948, n.d.].

Las actividades que son desarrolladas en estos espacios contemplan entre otras, el empleo de vehículos, armas y artefactos explosivos, permitiendo poner a prueba la seguridad durante la manipulación del material y su confiabilidad.

De esa manera, y solo gracias a la existencia de los campos de entrenamiento, es que las Fuerzas Armadas pueden no solo entrenar, sino que también comprobar que el material bélico que se incorpora al servicio cumple con los parámetros de funcionamiento establecidos por el fabricante, y con ello, con los requerimientos definidos en el proceso de adquisición. Lo anterior se traduce en la práctica en una forma de minimizar los riesgos de accidentes de las dotaciones, y en un plano superior, en la optimización del empleo de los recursos fiscales.

Desde el punto de vista del impacto medioambiental, que puede tener una actividad de las características antes señaladas, la normativa actualmente vigente a nivel OTAN y ONU permite a las Fuerzas Armadas realizar actividades militares, aun cuando estas puedan tener consecuencias negativas para el entorno [ver referencia de la tesis], siendo la única excepción el vertimiento de desechos al mar; práctica prohibida desde la publicación de la Convención de Londres (1972).



En particular, el hecho de utilizar munición y artefactos explosivos tiene asociada la generación de agentes potencialmente contaminantes, derivados de los productos de la combustión de los componentes energéticos y a los residuos generados por el material inerte que no participa de la citada reacción química.

En efecto, hechos relacionados con la contaminación de aguas subterráneas derivadas de la utilización de munición que contiene fósforo blanco y que han concluido con la clausura del campo de entrenamiento (M. E. Walsh *et al.*, 2014), el legado de las Bases Adelantadas de Operación (FOB) norteamericanas en Afganistán (<https://www.scientificamerican.com/article/u-s-forces-are-leaving-a-toxic-environmental-legacy-in-afghanistan>), o situaciones en las que en un afán de remediar terrenos de polígonos contaminados, se ha determinado que los costos son inviables y por tanto no es factible su recuperación (Clausen *et al.*, 2004), son solo algunos ejemplos de situaciones que han dado pie a un alza en la conciencia medioambiental en el sector Defensa.



Figura 1.- Quema de desechos militares en Afganistán.

Fuente: <https://www.scientificamerican.com/article/u-s-forces-are-leaving-a-toxic-environmental-legacy-in-afghanistan> (2021).

Lo anterior ha sido evidenciado en la creación de metodologías que buscan homologar las prácticas de muestreo y procesos de análisis aplicados en el área civil de la ciencia medioambiental, en el sector defensa, con el propósito de conocer las consecuencias que las actividades militares podrían tener para el medioambiente. Lo anterior, a través de la identificación de un sitio potencialmente contaminado y de la determinación de la magnitud o nivel de contaminación, en virtud de tomar medidas de mitigación para prevenir o remediar el daño (Oglanis & Loizidou, 2017).

Para el caso de las Fuerzas Armadas de Chile y en general de los países de Latinoamérica, no ha sido necesario publicar doctrinas relacionadas con esta materia, debido en primer lugar al hecho de que nuestro historial bélico se caracteriza por ser escueto a la hora de ser comparado con el del continente europeo; en donde se han desarrollado los conflictos más grandes de la historia de la humanidad en términos de la duración, magnitud y letalidad de las armas empleadas. En segundo lugar, a que el desarrollo del sector defensa a nivel local se estima sustancialmente menor al analizar el nivel de militarización de los países del G7, en términos de inversión, equipamiento y grado de actividad (Bildirici, 2017).

En ese contexto, este ensayo buscar compilar antecedentes disponibles en la literatura, para dar un marco teórico respecto de los agentes contaminantes que son producidos por los artefactos explosivos, además de abordar aspectos relacionados con sus características fisicoquímicas y los fenómenos de transporte de los citados materiales, en los distintos medios. Asimismo, busca describir doctrinas y metodologías que han sido implementadas en el Reino Unido y Canadá, y que en general, buscan proyectar el desarrollo del sector DEFENSA en armonía con el cuidado del MEDIOAMBIENTE, para así mantener una percepción positiva por parte del mundo civil.

# **1 GENERALIDADES DE UN CAMPO DE ENTRENAMIENTO CONTAMINADO CON MATERIAS ENERGÉTICAS**

Históricamente, se ha pensado que los residuos liberados durante la detonación o combustión de un artefacto explosivo son despreciables, debido a que las energías liberadas en las citadas reacciones químicas (según sea el caso del artefacto explosivo utilizado), serían capaces de consumir una gran parte de ellos.

Por el contrario, existe evidencia científica que demuestra que una cantidad significativa de residuos son depositados en el suelo, en el mar, y que, además, existe material residual derivado de detonaciones parciales o de artefactos explosivos no detonados (UXO) que permanecen por largos períodos en el lugar. El caso más concreto que permite visualizar lo anterior, radica en la deposición de metales pesados tales como el plomo, en las prácticas de tiro en polígonos abiertos.

Asimismo, existe evidencia de que los citados residuos se transportan en los distintos medios siendo la causa de contaminación de la tierra y de aguas submarinas.

Por estas razones, se estima fundamental analizar la situación de un campo de entrenamiento en función de las actividades ahí desarrolladas y de los agentes contaminantes que serían liberados, para, posteriormente, analizar su eventual transporte a través de los medios (aire, agua, suelo), hacia los potenciales receptores que se encuentran presentes en el ecosistema local.

Cabe señalar que debido a que los citados agentes contaminantes interactúan física y químicamente con los medios, la tarea de predecir su comportamiento es compleja, siendo necesario tener una noción de cómo



los materiales se comportan y qué tipos de técnicas pueden ser aplicadas para entender los fenómenos que ocurren una que vez que son expuestos al medioambiente.

### **1.1. Modelo conceptual de un campo de entrenamiento**

Tal como se anunció previamente, las actividades realizadas en los campos de entrenamiento son variadas y contemplan en general prácticas de tiro, maniobras de vehículos, demoliciones o actividades de desmilitarizado o eliminación de material expirado a través de detonación/Quema de artefactos a cielo abierto (OB/OD). Asimismo, en los citados espacios pueden llevarse a cabo la eliminación de artefactos no detonados (UXO), las que en su conjunto pueden tener un impacto significativo para el medioambiente tal como la contaminación del suelo y aguas subterráneas, pudiendo trascender a la flora, fauna y seres humanos que habitan en los alrededores.

Debido a la existencia de distintos actores, agentes contaminantes asociados a un amplio espectro de artefactos explosivos actualmente en uso, además de diferentes medios; los que en su conjunto se traducen en una serie de variables que definen la interacción entre estos últimos con el entorno de un terreno utilizado como campo de entrenamiento, es necesario utilizar modelos que permitan simplificar los análisis.

Una representación aceptable del vínculo que tienen los agentes contaminantes con el medio y los potenciales receptores, corresponde al modelo de fuente-medio-receptor (SPR), el que describe cómo una sustancia, material o energía, puede ingresar en el medioambiente desde una fuente; por ejemplo, cómo los residuos de un explosivo utilizado en una detonación son

depositados en el suelo y cómo estos se mueven por acción del aire, agua o del mismo terreno, hasta arribar a un receptor (figura 2).

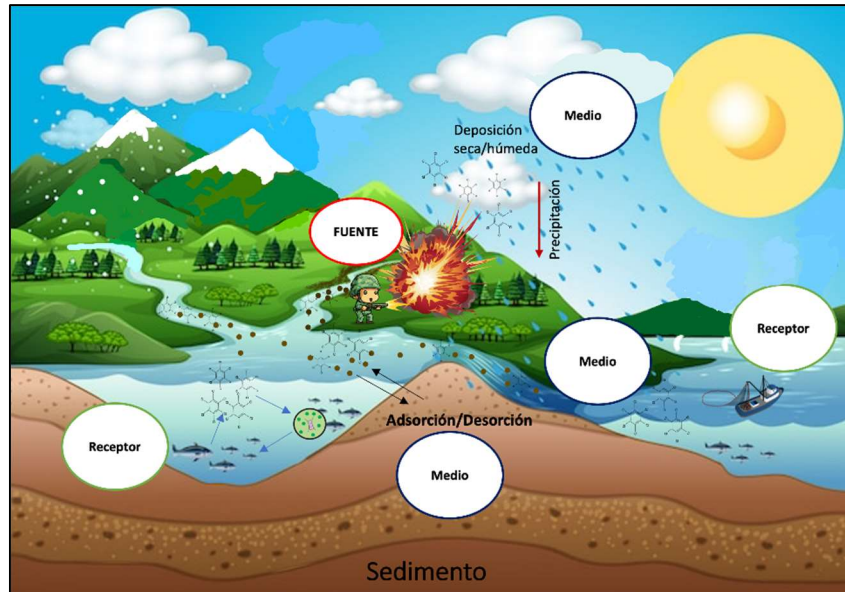


Figura 2.- Representación de Modelo SPR (*Elaboración propia*).

Un receptor se define como cualquier entidad que puede ser afectada negativamente al interactuar con un agente contaminante.

El punto en el que el agente contaminante llega al receptor es cuando puede establecerse un vínculo. Por el contrario, si este vínculo es interrumpido en cualquier punto, entonces puede decirse que no habrá impacto medioambiental alguno.

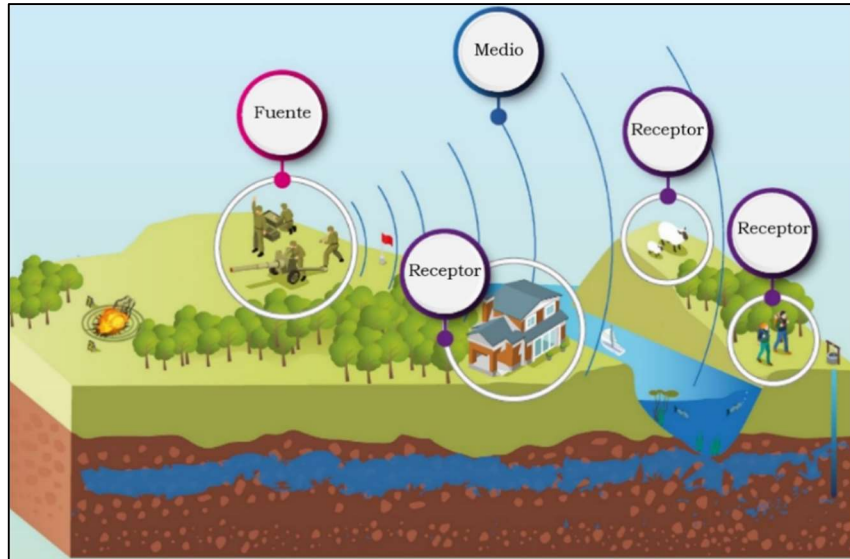


Figura N° 3: Ejemplo de Modelo SPR - Ruido.

Fuente: (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges*, n.d.)

Para el caso particular de la figura 3, es posible apreciar que el agente contaminante corresponde al ruido emitido por el arma y la munición utilizada durante los disparos, y que el medio por el cual el agente se transmite, es el aire presente en el sistema. Pese a que el ruido llega a los receptores, el vínculo se descarta preliminarmente, por cuanto la magnitud del sonido y la distancia, con la asociada atenuación, implica que el receptor no sufriría daños.

No obstante, la confirmación de la hipótesis antes señalada debe necesariamente contar con un sustento empírico, el que podría ser, por ejemplo, la medición de ruido, medición de la distancia entre la fuente y los distintos receptores, el estudio de los umbrales de ruido que pueden soportar las distintas especies, observación de eventuales cambios en el comportamiento de la fauna, entre otros.

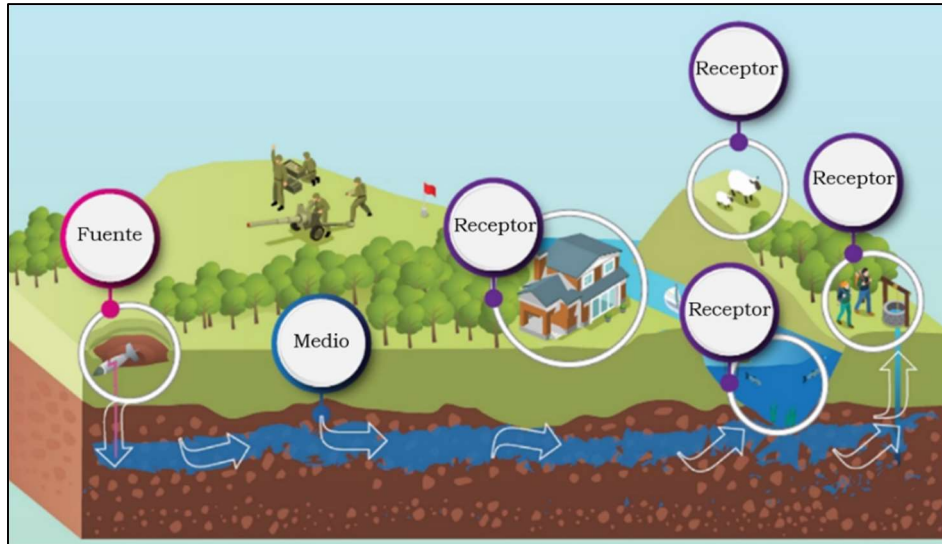


Figura 4.- Ejemplo de Modelo SPR – Explosivo

Fuente: (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges*, n.d.)

En el caso de la figura 4, podemos apreciar que la fuente corresponde a un artefacto detonado parcialmente, dejando atrás residuos explosivos y metales pesados que son transportados a través del suelo hacia aguas subterráneas. A diferencia del ruido que es atenuado a medida que viaja por el aire, el explosivo y los metales interactúan con dos medios, pudiendo experimentar reacciones químicas que dan paso a la formación de otras sustancias, las que a su vez se comportan de forma distinta tanto en el medio como en los potenciales receptores.

En este caso, el solo hecho de analizar el modelo no permite evaluar con certeza las hipótesis de que los vínculos existan, a menos que se realice un estudio cuantitativo, tal como la extracción de muestras, medición de concentración de sustancias y el análisis de las dosis que los potenciales receptores pueden ingerir para ser considerado como daño.

Podemos visualizar así, que los modelos SPR son de utilidad para analizar de forma preliminar y simplificada la existencia de

vínculos de contaminación, teniendo en consideración factores tales como la topografía, ubicación de los distintos actores, fuentes de recursos naturales tanto superficiales como subterráneos, condiciones meteorológicas, existencia áreas habitadas en los alrededores del campo de entrenamiento y, en general, cualquier otro que sea necesario de considerar para el análisis. No obstante, los citados modelos no son suficientes para analizar agentes contaminantes de mayor complejidad, como lo son los explosivos.

## **1.2. Materias energéticas**

A continuación, se describirán algunos aspectos que gobiernan el comportamiento de aquellas materias energéticas de mayor uso en la fabricación de artefactos explosivos en la actualidad. Asimismo, se darán a conocer propiedades fisicoquímicas que han sido establecidas a través de la investigación científica y que han llevado a distintas organizaciones internacionales que regulan la presencia de sustancias en el medio y/o en seres vivos, a definir parámetros para mitigar las eventuales consecuencias que estas puedan provocar.

En general, predecir el comportamiento de las materias energéticas tales como explosivos, pirotécnicos y propelentes en el medioambiente es complejo, debido a la existencia de una amplia gama de sustancias con características explosivas, o mezclas físicas de ellas, que interactúan de forma diferente en los medios.

Para el caso de los artefactos que contienen RDX, TNT, Nitrocelulosa y Nitroguanidina, existe información científica que ha permitido comprender con un alto grado de certeza los fenómenos que ocurren tanto en la reacción de detonación/combustión como en su permanencia en su estado original en el suelo y subsuelo marino.

Por el contrario, para el material del tipo Munición Insensible (IM) que contiene Altos Explosivos Insensibles (IHE) tales como DNAN o NTO, se estima que la información disponible en la literatura aun no es suficiente para conocer los alcances de su eventual impacto medioambiental, debido a que su condición de insensibilidad implica una mayor cantidad de residuos que no participan de la reacción de detonación/combustión, presentando mayor susceptibilidad a permanecer en el suelo o el agua, y de ser transportado a potenciales receptores.

### 1.2.1. Nitraminas

Corresponden a compuestos orgánicos en los que un grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) se encuentra enlazado a un átomo de nitrógeno (Figura 5).

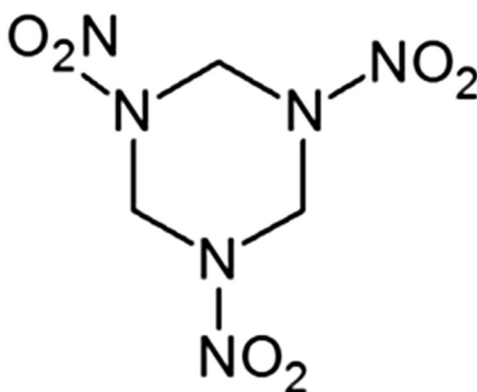


Figura 5.- hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina. (*Chemistry and Technology of Explosives - Vol 4 - Urbanski, n.d.*)

El proceso que permite obtenerlas corresponde a la nitración (Figura 6), siendo para el caso de las nitraminas, conocido en inglés como “n-nitration”.

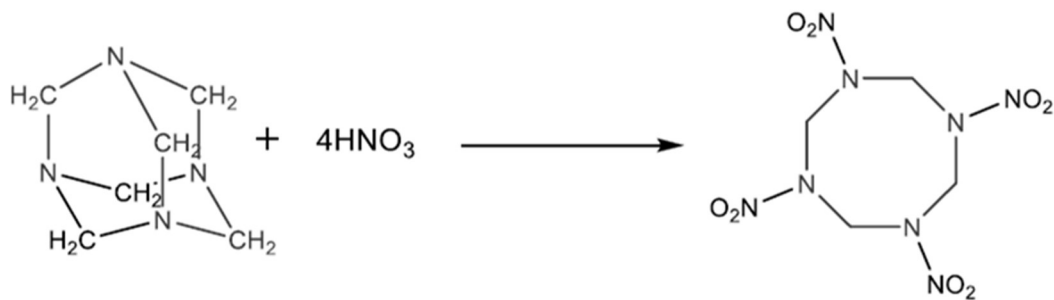


Figura 6.- Representación general de uno de los métodos para obtener HMX - nitración de hexamina por medio de ácido nítrico. (*Chemistry and Technology of Explosives - Vol 4 - Urbanski, n.d.*)

Tanto el hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX) y octahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocino (HMX) han sido utilizados individualmente, o como mezclas en distintas proporciones, para fabricar cargas principales de una amplia gama de artefactos explosivos, tales como ojivas de munición mayor, morteros, cargas de combate de torpedos, misiles, entre otros.

Residuos de RDX y HMX han sido identificados en terrenos donde se ejecutan detonaciones y en sectores donde se han quemado artefactos explosivos para eliminación a cielo abierto, habiéndose comprobado que las concentraciones aumentan en aquellas zonas con mayor grado de actividad (*Clausen et al., 2004*).

Estudios realizados en lugares donde se utilizaron granadas de mortero que contenían RDX, han permitido determinar dos situaciones en las que las nitraminas presentan diferencias en términos de la cantidad de material sin reaccionar y que son depositadas en el terreno, estas son detonaciones de primer y segundo orden.

Las detonaciones de primer orden corresponden a reacciones en las que más del 99,9% del explosivo es transformado en

productos de combustión y, por tanto, el material residual es despreciable. Por su parte, las detonaciones de segundo orden corresponden a aquellas en donde la reacción de detonación se interrumpe ya sea por degradación y asociado aumento del diámetro crítico, y en el cual se ha evidenciado en algunos casos un 50% del RDX inicial.

Debido a la baja solubilidad de las nitraminas en el agua, esto es 42 mg L<sup>-1</sup> para RDX y 4,5 mg L<sup>-1</sup> para HMX, han demostrado la tendencia de acumularse en la superficie del terreno y de sufrir fotodegradación al ser expuestos a la luz solar (Morley *et al.*, 2006). Sobre este respecto, se ha determinado que el principal producto de la fotodegradación del RDX es el nitrato (NO<sup>3-</sup>); siendo este último catalogado como pandémico y regulado por la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (USEPA) a un máximo de 10 mg nitrato-NL<sup>-1</sup> en agua potable (Mahbub & Nesterenko, 2016).

Estudios previos han determinado que el RDX es potencialmente cancerígeno (Restoration & Office, 2017) y en casos de ingesta produce alteraciones en el sistema nervioso central, derivando en reacciones convulsivas en animales (Lynch *et al.*, n.d.-a). Por su parte, el HMX ha sido estimado como de baja letalidad debido a que sus características fisicoquímicas hacen poco probable su adsorción en el sistema gastrointestinal de los mamíferos (Bannon & Williams, 2015).

En términos de los alcances de los efectos negativos en seres vivos, se ha determinado que el RDX posee una dosis letal media de 119 mg kg<sup>-1</sup> en roedores (Cholakis, 1980).

Los aspectos antes mencionados dieron pie a que la USEPA estableciera un nivel mínimo de riesgo de exposición de 0.006 mg



kg<sup>-1</sup> día<sup>-1</sup> para ambas nitraminas, y una concentración máxima en el suelo utilizado con fines industriales y residenciales de 5,6 mg kg<sup>-1</sup> (RDX) y 24 mg kg<sup>-1</sup> (HMX).

### 1.2.2. Nitroaromáticos

Corresponden a compuestos orgánicos en los que un grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) se encuentra enlazado a un átomo de carbono (ver figura N° 7).

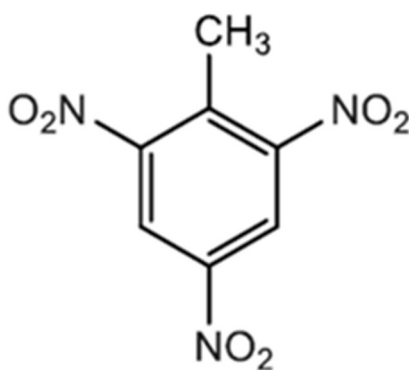


Figura 7.- 1,2,3-trinitrotolueno.

(*Chemistry and Technology of Explosives - Vol 4 - Urbanski, n.d.*)

El proceso que permite obtenerlas también corresponde a la nitración (Figura 6), siendo para el caso de los nitroaromáticos, conocido en inglés como “C-nitration”.

Considerado por muchos como el explosivo de mayor uso registrado a la fecha, el TNT ha sido mayoritariamente encontrado en campos de entrenamiento junto con RDX, debido a su uso como mezcla en Composición B.

Su uso en la citada configuración implica diferencias en su comportamiento como residuo, en atención a que la solubilidad de 130 mg L<sup>-1</sup> disminuye drásticamente al encontrarse en presencia

de RDX, favoreciendo su acumulación en la superficie del terreno (Clausen *et al.*, 2004).

No obstante, existen estudios que han demostrado que una parte importante del TNT depositado en el suelo, ha sido adsorbido y retenido mediante enlaces covalentes entre las principales moléculas resultantes de su degradación, esto es 2-amino-4,6-dinitrotolueno (2A-DNT) y 4-amino-2,6-dinitrotolueno (4A-NDT) con otros grupos funcionales, evitando su transporte (Pennington & Brannon, n.d.).

También de la familia de los explosivos nitroaromáticos, el 2,4-dinitrotolueno (DNAN) representada en la figura N° 8, ha sido utilizado en Munición Insensible, como un reemplazo para el TNT, proyectándose como un problema medioambiental en el mediano y largo plazo (Klapötke & Witkowski, 2016).

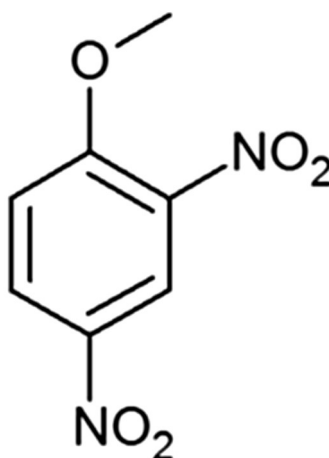


Figura 8.- 2,4-dinitrotolueno.

*(Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges, n.d.)*

De forma similar al RDX, existe evidencia de que las detonaciones de primer orden dejan una cantidad pequeña de masa de DNAN (0,0005% del original), mientras que las de segundo

orden dejan atrás alrededor del 20% del original; lo que ejemplificado en una granada de mortero de 81 mm corresponde a aproximadamente 50 g de DNAN (M. E. Walsh, 2016).

Posee una solubilidad en agua de  $276 \text{ mg L}^{-1}$  por lo que su disolución es rápida en comparación con otras materias energéticas. Además, posee una dosis letal de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  en ratas y mediante modelos toxicológicos se ha determinado que puede representar un riesgo considerable para ciertas especies acuáticas (Lotufo *et al.*, 2013).

### 1.2.3. Propelentes

Corresponden en general a compuestos orgánicos nitrados, que se utilizan como cargas de proyección o propulsión de munición de artillería, cohetes o misiles.

Debido a que es insoluble en agua, la Nitrocelulosa (NC) representada en la figura 9 es depositada en la superficie del suelo en forma de fibras y tras liberar nitrógeno, se transforma en una especie de polímero inerte (Mirecki & Weiss, 2006). Por lo anterior, su potencial impacto medioambiental ha sido desestimado.

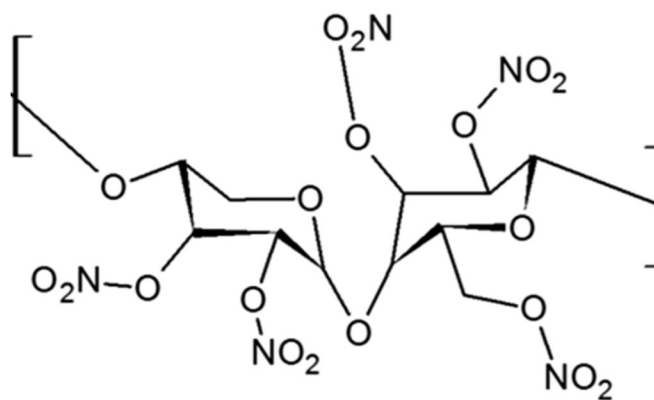


Figura 9.- Nitrocelulosa. (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges*, n.d.)

La nitroglicerina es soluble en agua y ha demostrado una baja tendencia a ser absorbida por el suelo; aspectos que facilitan su movilidad en el medio. Pese a que ha sido considerada como una sustancia potencialmente contaminante, existen estudios que indican que los residuos sufren biodegradación y fotodegradación con una media vida del orden de días; fenómenos que son acelerados al encontrarse diluida en agua. (Bordeleau *et al.*, 2014)

Por su parte, la nitroguanidina ha sido utilizada tanto en la formulación de propelentes con base en nitrocelulosa como en la manufactura de munición con Altos Explosivos Insensibles (Insensitive High Explosives - IHE). Esta última, en combinación con NTO y DNAN.

Para el caso de los residuos derivados del uso de las antes mencionadas municiones, existe evidencia que indica que una cantidad mayor de nitroguanidina es depositada en el suelo, en comparación con los residuos asociados a la combustión de propelentes de base triple, e incluso, mayores a los residuos generados por munición que contiene Composición B (Taylor *et al.*, 2015).

La nitroglicerina posee una baja solubilidad en agua de 2,6 g L<sup>-1</sup> y una baja tendencia a ser absorbida por el suelo.

Se ha determinado empíricamente que sufre biodegradación y en algunos casos donde el suelo presenta un alto contenido de carbono orgánico, produce amoníaco y óxido nitroso. No obstante, estos últimos han evidenciado una rápida degradación, sin llegar a ser transportados a otros medios (Mulherin *et al.*, 2005).

El perclorato de amonio ha sido utilizado como agente oxidante para la fabricación de propelentes sólidos y para cargas

que contienen Altos Explosivos Insensibles IHE, en combinación con RDX y DNAN. Respecto de los residuos generados por las detonaciones de IHE, se ha determinado que aproximadamente un 15% del perclorato de amonio original es depositado en el suelo (M. R. Walsh *et al.*, 2013).

Residuos identificados como iones perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) han sido encontrados en cantidades anormales en fuentes de agua potable en EE.UU., siendo asociado a la utilización de perclorato de amonio en actividades militares (manufactura de propelentes para cohetes, pruebas de fabricantes de armas y pruebas de programas espaciales) (Todd, 2002).

Pese a ser un fuerte oxidante, el ion perclorato posee una alta persistencia debido a su alta energía de activación para ser reducida. En efecto, su reducción es extremadamente lenta y poco probable de ocurrir en forma natural, siendo logrado mayoritariamente a través de ácidos de alta concentración y cationes metálicos (Todd, 2002).

En general, los percloratos son solubles en agua y no son absorbidos por el suelo, por lo que tienen potencial para contaminar aguas poco profundas y aguas subterráneas de un lugar. De hecho, se han evidenciado altas concentraciones de perclorato de amonio en campos de entrenamiento del Reino Unido, en los que se han eliminado propelentes desde el año 1993 (Blake, 2009), razón por la que se ha definido un límite aceptable de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  en fuentes de agua.

Existe evidencia que indica que el perclorato causa problemas en las glándulas tiroideas humanas (Steinmaus, 2016).

#### 1.2.4. Otros explosivos insensibles

El 3-nitro-1,2,4-triazol-5-uno (NTO) representado por la figura N° 10 se ha utilizado activamente para la fabricación de munición insensible, específicamente de granadas del tipo alto explosivo insensible (IHE), en combinación con RDX y NTO.

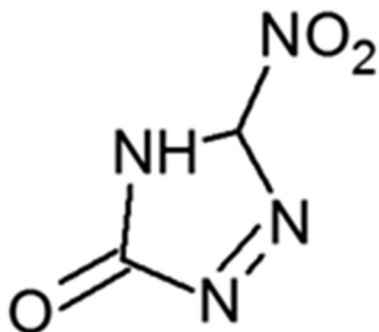


Figura 10.- 3-nitro-1,2,4-triazol-5-uno. (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges, n.d.*)

Posee una solubilidad de 16 g L<sup>-1</sup> en agua, y ha sido estimado que el fenómeno de disolución del NTO es proporcional al volumen en el que es introducido; lo que implica que entraría rápidamente en el medio y sería transportado fácilmente, por ejemplo, por la lluvia (Dontsova & Arthur, n.d.).

No es absorbido de forma significativa en el suelo, lo que, sumado a la situación antes descrita, lo hacen altamente susceptible a ser transportado a otros sectores.

Estudios y pruebas destructivas de granadas de mortero que contienen IMX-104, han demostrado que hasta un 50% del NTO original es depositado en el terreno posterior a la detonación (M. E. Walsh, 2016). En ese mismo contexto, se ha determinado que, en suelos con alta carga orgánica, casi el total de NTO depositado ha

sufrido biodegradación, por lo que no se ha detectado. Por el contrario, en suelos con baja carga orgánica, se ha detectado más del 90% de NTO, incluso posterior a 7 días después de la detonación (Mark *et al.*, 2017).

Su toxicidad es considerada como baja, ya que la dosis letal media en ratas ha sido estimada mayor a 5.000 mg kg<sup>-1</sup>, y en caso de exposición, se han aplicado 184 µg L<sup>-1</sup> por un período de horas, no mostrando efectos considerables en roedores (Crouse *et al.*, 2015).

No obstante, también se han realizado estudios en embriones de peces, llegando a determinar que los efectos del NTO pueden tener consecuencias reproductivas (Madeira *et al.*, 2017).

### **1.3. Comportamiento de materias energéticas en el medioambiente en función de sus propiedades**

En general, existe una falta de métodos, equipamiento, medios y estándares, para poder medir propiedades físicas de las materias energéticas, estas son principalmente, la tasa de disolución, balance de masa y degradación.

No obstante, se han hecho esfuerzos por utilizar técnicas de otras ramas de la ciencia, adaptándolas para que sean lo más representativas posible, en términos de la forma en que las distintas materias energéticas interactúan con los medios, una vez que son liberadas por una detonación o combustión.

### **1.3.1. Disolución**

Ha sido estimado que el principal mecanismo mediante el cual las materias energéticas se transportan en el medioambiente, es por disolución en aguas lluvias (Lynch *et al.*, n.d.-b).

Se han utilizado métodos de la ciencia farmacéutica para determinar la tasa de disolución de ciertas materias energéticas, introduciendo una muestra sólida en un volumen de agua para luego agitarla y medir el tiempo de disolución a distintas temperaturas (Lynch *et al.*, n.d.-a). Sin embargo, lo anterior no representa a la realidad, toda vez que la agitación no es una acción que ocurra de forma natural.

También se han realizado experimentos sin agitación, utilizando agua desionizada, pero otra vez, esto no es representativo de la realidad en atención a que el pH del agua de lluvia no es el mismo (Taylor *et al.*, 2013).

Otros estudios han consistido en sistemas de goteo por gravedad, posicionando residuos de explosivos para simular el mecanismo en que una gota cae e interactúa por un corto período (Richard & Weidhaas, 2014), y otros en los que se seca la muestra a temperaturas mayores a la del ambiente, para inducir la formación de grietas en la estructura en el explosivo y aumentar la superficie de contacto; aumentando con ello la tasa de disolución (Taylor *et al.*, 2013).

Como conclusión, se ha determinado que la tasa de disolución debe ser estimada teniendo en cuenta otras variables como la luz solar, la temperatura, tamaño de las gotas de lluvia, variabilidad en la razón de caída y distintos volúmenes de agua, buscando aumentar la representatividad.



### **1.3.2. Balance de Masa**

El método más común para estudiar los fenómenos de transporte de sustancias, en un medio como el terreno, corresponde al de las columnas de suelo.

Estas columnas contienen muestras de distintas capas del terreno, en ciertas condiciones de compactación y densidad, las que permiten introducir cantidades conocidas de los agentes contaminantes que sean necesarios de estudiar.

Pese a que no existen métodos estandarizados para estudiar el comportamiento de las materias energéticas en los distintos tipos de suelo, se han utilizado tanto técnicas de extracción directa para mantener las irregularidades tales como cavidades producidas por raíces o grietas causadas por otros fenómenos, en condición original, como aquellas del tipo homogénea, que consisten en introducir muestras de suelo previamente caracterizado (medición de pH, contenido orgánico, tamaño de partículas, etc.) en un tubo, para realizar análisis comparativos entre distintos suelos y agentes contaminantes (Morley *et al.*, 2006).

Independiente del método, los tubos son normalmente disecados para permitir que el balance de masa sea calculado en forma precisa.

Finalmente, y pese a que este tipo de técnica no es representativa de la realidad, por cuanto las concentraciones iniciales de residuos energéticos en un campo de entrenamiento potencialmente contaminado son desconocidas, se estiman útiles para estudiar los fenómenos de transporte en experimentos controlados en los que es posible manipular variables para evaluar

qué fenómenos (transporte, degradación y reacciones químicas en general) ocurren en un tiempo determinado.

### **1.3.3. Degradación**

La degradación de sustancias energéticas puede ocurrir mediante fenómenos físicos o químicos, cuando son expuestos a distintos estímulos tales como luz solar, componentes orgánicos y/o inorgánicos (Spark & Swift, 2002), o cuando interactúan con agentes biológicos, tales como bacterias (fenómeno conocido como biodegradación).

Los métodos para estudiar los mecanismos de degradación y los eventuales productos de una reacción, contemplan aislar ciertas variables para entender cada fenómeno por separado. En efecto, si el objetivo de un experimento es, por ejemplo, conocer los efectos de una bacteria presente en un terreno en particular, una cantidad pequeña de materia energética es expuesta a este agente por un lapso de tiempo, o incluso a un medio en el que el crecimiento de esa bacteria sea más rápido que en su estado natural, de manera tal de acelerar el desarrollo de las interacciones entre ambos (Krzmarzick *et al.*, 2015).

Otro ejemplo, corresponde a estudios en los que se han eliminado bacterias de una muestra del terreno, ya sea mediante incineración o irradiación, para evitar la biodegradación y visualizar sus interacciones con carbono orgánico (Hawari *et al.*, 2015).

Pese a que los citados métodos no son representativos de la realidad, debido a que en la práctica las materias energéticas sufren una combinación de fenómenos en el suelo, se estiman de gran utilidad para su caracterización.

#### **1.3.4. Otros procesos**

Además de los fenómenos que ocurren en el suelo, existen aquellos que afectan a las materias energéticas al ser transportadas y depositadas en aguas superficiales, estas son sorción, precipitación, filtración, intercambio de iones, volatilización y adsorción; cuyo concepto general se definen como (Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges, n.d.):

Sorción: puede definirse a grandes rasgos como la acumulación de moléculas de un contaminante en superficies porosas, a través de la adsorción física a la superficie y de la absorción en el cuerpo del material que actúa como absorbente.

Precipitación: corresponde al proceso de solidificación de una sustancia disuelta en un solvente, cuya concentración supera el límite de solubilidad.

Filtración: corresponde a un proceso físico en el que el flujo de una sustancia es ralentizado por una obstrucción porosa derivada de la acumulación de partículas sólidas.

Intercambio de iones: proceso en el que los iones son absorbidos en soluciones que se acumulan en superficies con carga opuesta a las partículas del suelo.

Volatilización: proceso en el que las fuerzas intramoleculares que mantienen unidas moléculas en estado líquido y sólido, son superadas por energía que ingresa al sistema (normalmente energía térmica absorbida desde el ambiente), dando paso a un cambio de fase espontáneo.

Adsorción: fenómeno en el que las moléculas de un químico, ya sea en estado líquido, gaseoso, o disuelto en agua, se adhiere a una partícula del suelo, la que normalmente se encuentra en forma de carbono orgánico. Respecto de la adhesión, puede ser física (de magnitud débil causada por fuerzas de van der Waals), química (de mayor magnitud que requiere mayor fuerza para vencerse) y, finalmente, debido al intercambio de iones.

## **2. ESTUDIOS DE SUELO.**

A continuación se describirá el método de muestreo de múltiple-incremento, en inglés “Multi-increment sampling” (MIS), que ha sido utilizado para planificar, ejecutar y, finalmente, obtener data confiable respecto de agentes contaminantes presentes en el suelo de un campo de entrenamiento.

### **2.1. Muestreo de múltiple-incremento**

El método fue desarrollado por científicos del Laboratorio de Investigación e Ingeniería del Ejército de Estados Unidos, para solucionar un problema de reproducción de datos durante las investigaciones de la contaminación presente en el Campo de Entrenamiento de Fuego Indirecto del Fuerte Richardson, Alaska (Racine *et al.*, 1992).

El contexto de la investigación corresponde a la muerte de cientos de animales (patos, cisnes y otras aves marinas) sin evidencias de daños físicos, en la rivera del río Águila (Eagle River Flats, ERF), situación que fue atribuida con posterioridad a la ingesta de fósforo blanco (WP) derivado de disparos de granadas de mortero (M. E. Walsh *et al.*, 2014).

En particular, el problema que enfrentaron los investigadores fue que el muestreo al azar de sedimento submarino de los sectores en donde habitaban las aves, arrojaba datos altamente variables, lo que dificultó tanto el proceso de cuantificación del fósforo blanco, como el de la delimitación de las zonas contaminadas; traduciéndose en un problema para la toma de decisiones.

Frente a la evidente ineficiencia y poca confiabilidad del método comúnmente utilizado para tomar muestras de suelo, se

decidió buscar patrones de comportamiento, esto es lugares con presencia de alimento para las aves, para posteriormente imitar su movimiento en base a los sectores donde la tasa de mortalidad fue superior. Finalmente, se trazaron transectos en el área delimitada en base al radio del cráter producido por una granada de mortero de 81 mm (M. E. Walsh *et al.*, 2014).

En particular, el proceso de planificación, ejecución y análisis de datos obtenidos mediante MIS, corresponde a (*Sampling and Sample Handling Working Group FDA, AAFCO, AFDO, APHL, and Industry GOODSamples: Guidance On Obtaining Defensible Samples*, 2015):

- Paso 1: Desarrollo del criterio de calidad de la muestra:

Se compone de tres conceptos, el objeto de la investigación, la Unidad de decisión y la Confianza deseada al final del proceso.

El objeto de la investigación puede formularse con las siguientes preguntas:

### **¿Cuál es el analito de interés?**

En el caso de un campo de entrenamiento potencialmente contaminado, puede ser un material energético (explosivo, propelente o pirotécnico).

### **¿Cuál es la concentración de cuidado?**

Dice relación con la dosis de analito que un potencial receptor puede recibir vía exposición (flora) o ingesta (fauna y seres humanos).

## **¿Cómo se utilizarán los datos para inferir resultados?**

Dice relación con la validez de los datos que serán recolectados, esto es cantidad y calidad, para que el análisis sea apropiado desde el punto de vista estadístico.

Por su parte, la Unidad de decisión corresponde a la masa o volumen específico (por unidad de área) del material del cual se hará inferencia (Ramsey, 2015).

Finalmente, la confianza corresponde a la probabilidad que asegura que un parámetro que será medido se encuentra en el intervalo estimado.

- Paso 2: Determinar las propiedades del material:

La primera propiedad dice relación con la naturaleza de los elementos, estos son finitos o infinitos. En el contexto de un campo de entrenamiento, todos los materiales pueden asumirse del tipo infinito.

La segunda propiedad dice relación con la naturaleza de la heterogeneidad, estas son composicional (CH) o distribucional (CD) (Ramsey, 2015).

La del tipo composicional existe si las partículas que se encuentran en la Unidad de decisión no tienen la misma concentración del analito que es objeto de análisis. Esta propiedad, siempre existe en un sistema.

Por su parte, la del tipo distribucional se encuentra presente si los elementos que forman parte de la Unidad de decisión no están aleatoriamente distribuidos en ella.

- Paso 3: Aplicar los principios de la teoría de muestreo, para desarrollar un protocolo propio:

La teoría de muestreo guarda relación con la selección de los parámetros adecuados que serán medidos, con el número de incrementos y las herramientas que serán utilizadas. Lo anterior, en función del Objeto de la investigación (Paso 1) y del nivel de confianza deseado.

Además, la teoría de muestreo es altamente susceptible a los errores del tipo muestreo fundamental, agrupación y segregación, y al de materialización.

En el contexto de un campo de entrenamiento potencialmente contaminado, existe una metodología creada en los años 90 por el Laboratorio de Investigación e Ingeniería de las Regiones Frías del Ejército de Estados Unidos (CRREL) y del grupo de Investigación y Desarrollo de Defensa Canadiense, Cal Cartier (DRDC), que define los siguientes errores:

Error fundamental de muestreo: error atribuible a la heterogeneidad composicional, esto es a la composición no uniforme de cada partícula en la Unidad de decisión.

Pese a que existen distintas formas de calcular el citado error, las instituciones señaladas previamente han determinado la siguiente fórmula que relaciona el tamaño de las partículas, masa de la muestra y la heterogeneidad composicional:



$$FSE^2 \propto \frac{Cd^3}{m}$$

Ecuación 1: Error Fundamental de Muestreo.

Donde FSE corresponde al error fundamental de muestreo, C a una constante de muestreo ( $\text{g cm}^{-3}$ ), d al diámetro de la partícula más grande (cm) y m a la masa de la muestra (g).

Pese a que la recién mencionada constante, depende de las características específicas del tipo de partícula, existe una simplificación de gran utilidad estimada durante el Programa de Investigación Medioambiental y Desarrollo Estratégico de Estados Unidos (SERDP), que señala que la masa de una muestra debe ser aproximadamente de 2 kg, para una apropiada inferencia de los datos.

Respecto del error de agrupación y segregación (GSE), corresponde a un error de precisión que es controlado a través del desarrollo de una cantidad adecuada de incrementos aleatorios para formar la muestra. Un incremento corresponde a un grupo de partículas recolectadas en un proceso individual de extracción.

A mayor heterogeneidad de la distribución del agente contaminante en la Unidad de decisión, mayor será el error de agrupación y segregación, y, por tanto, mayor debe ser el número de incrementos.

Pese a que no existe una relación numérica que permita determinar la cantidad exacta de incrementos, se ha determinado en forma empírica que los incrementos adecuados

para suelos que contienen residuos de materias energéticas corresponde entre 60 a 100 (Hathaway *et al.*, 2015).

Finalmente, el error de materialización corresponde a aquel derivado de la falta de prolijidad en la recolección de muestras, causando sesgo en los resultados.

De forma similar al anterior, el error de materialización no puede ser estimado en forma numérica, debido a que se asocia a la motricidad y experiencia de la persona que extrae las muestras, así como a la planificación de la extracción de muestras en una unidad de decisión.

Para su mitigación, se deben considerar medidas como la planificación de una forma ordenada de incrementos (Figura 11), esto es, por ejemplo, una forma para trazar una ruta en la Unidad de decisión.

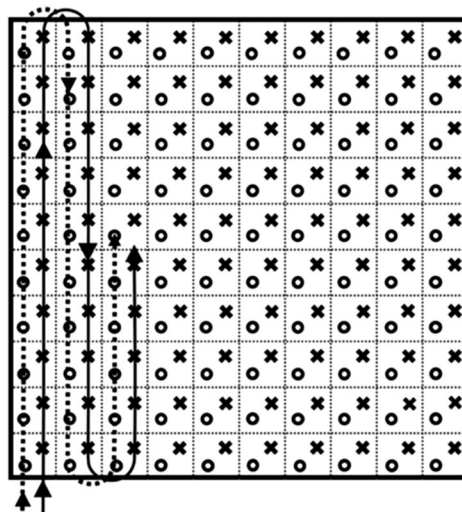


Figura 11.- Ejemplo de un plan de incrementos de una Unidad de decisión cuadrada, donde los puntos “O” y “X” corresponden a la ruta de extracción de muestras replicadas. (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges*, n.d.)

Asimismo, la forma y herramientas que se emplearán para lograr que la masa de cada extracción y la superficie que cubre dentro de la Unidad de decisión, sea igual al resto.

En ese mismo contexto, la CRREL ha establecido de forma empírica que la profundidad recomendada de recolección de muestras de suelo contaminadas con materias energéticas es de 2 a 3 cm, y que un método correcto para minimizar el riesgo de materialización es almacenando las muestras en bolsas de polietileno (con estándar de laboratorio), selladas y debidamente etiquetadas.

Asimismo, la citada institución ha definido un tipo de herramienta (M. R. Walsh, 2009) que permite obtener muestras uniformes en masa, volumen y profundidad (Imagen 12), siendo al mismo tiempo de fácil utilización para el usuario.

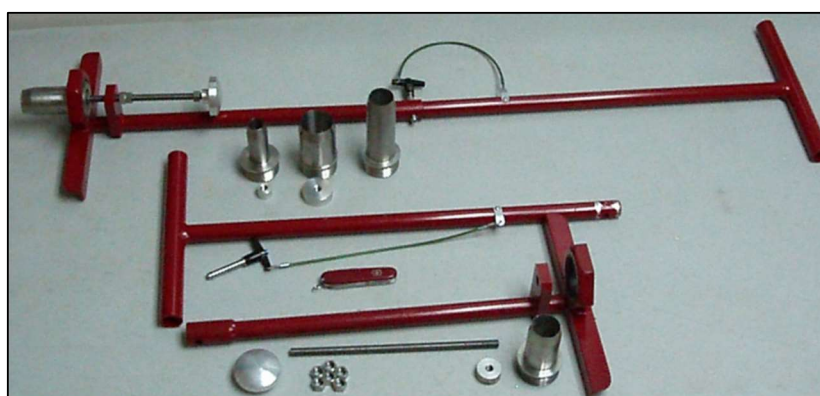


Figura 12.- Herramienta recomendada para aplicar la metodología multi-incremento durante la extracción de muestras de suelo contaminado con materias energéticas, (M. R. Walsh, 2009)

- Paso 4: Evaluar la data y criterio de calidad:

Una vez que las muestras han sido obtenidas, es necesario evaluar de qué forma se cumplen los criterios de calidad preliminarmente establecidos. Específicamente, determinar si

la masa de las muestras y el número de los incrementos es adecuada al límite de confiabilidad.

Si estos no son adecuados, los errores deben ser reducidos incrementando la masa, el número de incrementos y/o el número de réplicas.

- Paso 5: Inferir desde los resultados analíticos a la Unidad de decisión:

Posterior a aplicar métodos analíticos para analizar la muestra, tales como la Cromatografía Líquida de Alta Resolución con o sin detector Ultravioleta (HPLC-UV), Cromatografía de gases (GC), Detector de captura de electrones (ECD), entre otras (Hewitt & Walsh, 2003), la inferencia debe ser simple, intentando que el resultado sea idealmente un solo dato de concentración del analito presente en la unidad de decisión, por ejemplo, utilizando el promedio de mediciones en múltiples áreas de la misma.

## **2.2. Procesamiento de la muestra de suelo obtenida mediante el método de múltiple-incremento**

Previo a aplicar técnicas analíticas de detección de materias energéticas, la muestra de suelo debe ser procesada, esto es secada, tamizada y triturada en partículas del orden de los 75  $\mu\text{m}$ , para dar paso al submuestreo y extracción de los analitos con solventes. En efecto, el hecho de reducir el tamaño de las partículas permite que una submuestra (normalmente de 10 g), presente proporciones de constituyentes similares a la muestra que fue procesada.

El objeto del proceso es permitir que la muestra sea representativa de la gran cantidad de suelo presente en la Unidad de Decisión (normalmente del orden de toneladas), mediante unos pocos gramos que serán posteriormente sometidos a extracción y análisis en laboratorio.

En particular, el primer paso consiste en secar la muestra a temperatura ambiente por dos o tres días, en sectores de poca luz, para ralentizar fenómenos que puedan transformar sustancias en otras, en presencia de humedad o luz (biodegradación o fotodegradación).

En este punto, es importante señalar que en ningún caso la muestra debe ser secada en horno, en atención a que las materias energéticas son susceptibles a degradación por variaciones de temperatura o a cambios de fase, tales como sublimación, lo que provocaría la alteración de la muestra previo a los análisis de laboratorio.

El segundo paso corresponde al tamizado de la muestra, acción que puede ejecutarse con tamices con una malla de 2 mm, basándose en estudios que han estimado que la mayoría de los residuos de materias energéticas presentan tamaños de partícula cercanas a la citada dimensión (M. E. Walsh, Ramsey, Walsh, *et al.*, n.d.).

Debido a que en la mayoría de los casos los suelos minerales están cubiertos por una capa de materia orgánica; razón por la que la muestra obtenida vía múltiple-incremento está compuesta mayoritariamente por materia orgánica descompuesta y por una cantidad menor de suelo mineral, la acción de tamizar puede ser relativamente difícil, siendo necesario extraer manualmente

partículas de mayor tamaño previo a ser triturada (M. E. Walsh *et al.*, 2007).

El tercer paso corresponde a triturar la muestra previamente tamizada. Para estos efectos, la literatura recomienda utilizar un pulverizador LabTech Essa LM2 (Figura 13) o equivalente, en atención a que cualquier otro disponible en el mercado no es adecuado para procesar mecánicamente partículas de materias energéticas (M. E. Walsh *et al.*, 2007).



Figura 13.- Pulverizador LabTech Essa LM2,  
<https://www.flsmidth.com>

Respecto del método, para suelos con presencia de altos explosivos la muestra de suelo se tritura por 60 s, mientras que, para suelos con presencia de propelentes, se realiza un ciclo del mismo tiempo, por cinco veces, con tiempos de enfriamiento entre cada molienda (M. E. Walsh, Ramsey, & Jenkins, n.d.).

En general, el proceso de triturado permite obtener partículas cercanas a 75  $\mu\text{m}$  y con ello, reducir considerablemente el grado de incertidumbre en el proceso de submuestreo (M. E. Walsh & Lambert, 2006) que se describirá a continuación.

El cuarto paso corresponde al submuestreo, en el que a grandes rasgos consiste en verter y esparcir una cantidad de la muestra triturada en una bandeja metálica, de modo tal de obtener un espesor de 1 cm. Posteriormente, se divide la bandeja en a lo menos 30 incrementos y se extraen muestras aleatorias de cada uno de ellos, hasta obtener una submuestra de 10 g.

Finalmente, se procede a realizar una extracción con acetonitrilo; solvente que demostró un mejor performance en términos de extraer explosivos nitroaromáticos y de la compatibilidad con una amplia gama de instrumentos de laboratorio.

Respecto del tiempo de equilibrio de la extracción de materias energéticas, ha sido estimado que este varía con la concentración, tipo de suelo, solvente y a la agitación, y que particularmente para suelos arenosos con altas concentraciones, al utilizar un baño sónico, el equilibrio fue alcanzado rápidamente. El caso contrario fue evidenciado para suelos del tipo arcilla con bajas concentraciones de materias energéticas. Estudios recientes han estimado que el agitador de pedestal puede ser reemplazado por un baño sónico (M. E. Walsh & Lambert, 2006).

Además, se ha estimado que un tiempo de 18 h de extracción es suficiente para la mayoría de los casos.

### **3. ESTUDIOS EN AGUAS SUBTERRÁNEAS Y SUPERFICIALES.**

A continuación, se darán a conocer métodos que han permitido extraer muestras de aguas subterráneas y superficiales desde un campo de entrenamiento, para luego monitorear la concentración de agentes contaminantes en el tiempo.

A diferencia de los estudios de suelo, las fuentes de agua subterráneas implican técnicas de extracción de mayor complejidad, por cuanto, normalmente, no es posible acceder a ellas de forma directa desde la superficie.

Cabe señalar que la principal fuente de información que identifica distintos agentes contaminantes de acuerdo al tipo de actividad llevada a cabo en campos de entrenamiento militares, así como las prácticas recomendadas, ha sido establecida en estudios de origen canadiense, cuyos resultados han sido determinados de forma empírica y puestos a disposición de la OTAN (Tabla 1).

Actividad	Materias Energéticas
Bombardeo aire-superficie	<b>CIO<sub>4</sub>, RDX, TNT</b>
Polígono de demoliciones	<b>RDX, HMX, TNT, NG, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2-ADNT, 4-ADNT, Cr, Cu, Zn</b>
Polígono de munición anti tanque	<b>CIO<sub>4</sub>, RDX, HMX, TNT, NG, 2-ADNT, 4-ADNT, Pb, Cu</b>
Granadas de mano	<b>RDX, TNT, Zn, Cu, Ni, Sb, Cr, Pb</b>
Artillería de distintos calibres	<b>RDX, HMX, TNT, NG, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2-ADNT, 4-ADNT, Cr, Cu, Zn, Mo, Ni, Cd</b>
Tiro skeet (deportivo)	PAH, Pb
Polígono de arma corta	NG, 2,4-DNT, Pb, Cu, Sb, Zn

Tabla 1.- Estimación y registro de agentes contaminantes durante estudios de distintos campos de entrenamiento (Martel, 2015).



### **3.1. Métodos de perforación**

Los métodos que han sido utilizados en campos de entrenamiento contaminados con explosivos, corresponden al de barreno hueco (profundidades menores a 1,5 m) y al de aire rotatorio (profundidades mayores con presencia de roca). Ambos métodos fueron seleccionados dentro de otros aspectos, debido a que necesitan inyectar una cantidad reducida de agua y por tanto son menos susceptibles a alterar las muestras.

Para el caso del barreno hueco, el suelo puede extraerse con una cuchara dividida de 60 cm, mientras que para el de aire rotatorio los restos de suelo y roca son recuperados en la superficie por efecto del mismo equipo.

Al utilizar un equipo roto sónico para las perforaciones, es posible recuperar completamente las muestras de suelo en pozos con profundidades mayores a 3 m, no obstante, tienen la desventaja de utilizar una gran cantidad de agua para perforar sectores de alta densidad geológica, provocando alteración en las muestras.

### **3.2. Limpieza del equipamiento entre perforaciones**

Se recomienda limpiar el equipamiento entre cada perforación y toma de muestras, minimizando la contaminación cruzada.

El proceso recomendado contempla remover partículas de suelo con cepillos, lavado con agua a alta presión con detergente sin fosfatos, lavado con ácido clorhídrico al 10% para disolver metales, lavado con acetona para disolver residuos de materias energéticas, para finalmente enjuagar con agua destilada.

### 3.3. Pozos de extracción

Un pozo de extracción corresponde a una tubería equipada con filtros y una serie de accesorios (Figura 14), la que, una vez instalada, permite extraer aguas a distintas profundidades (desde una napa o acuífero) con el propósito de analizar su contenido y monitorear una eventual situación de contaminación.

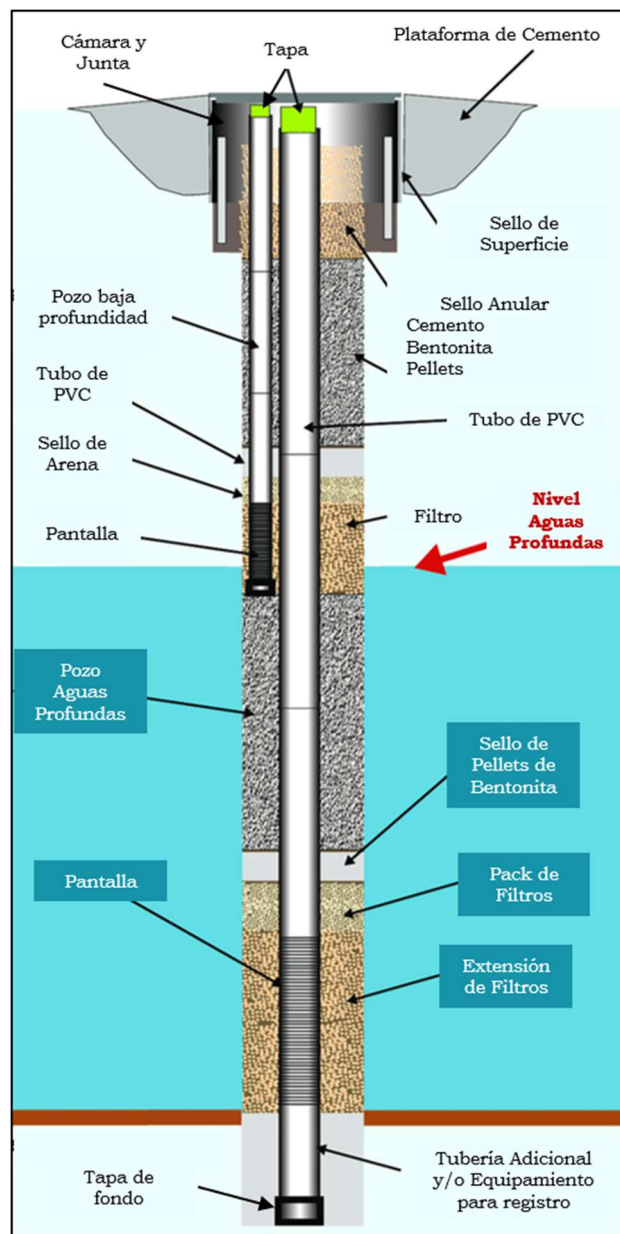


Figura 14.- Representación de un pozo de extracción de agua, (Adaptación de Prinos, 2015).

Una manera adecuada de planificar e implementar un pozo de extracción de agua es siguiendo los lineamientos de la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM), específicamente de su publicación N° D5092-04, la que no solo entrega información relacionada con la formación geológica, características hidrológicas, calidad y química del agua en función de distintas variables, sino que también una metodología completa para seleccionar pantallas, filtros, tuberías, sistemas de bombeo, y en general, los materiales y buenas prácticas para implementar un sistema de estas características.

En el contexto de estudios de aguas superficiales y subterráneas de campos de entrenamiento, se han utilizado los siguientes componentes:

- Tubería de PVC: Schedule 40, 0,154” de espesor y 2” de diámetro.
- Pantalla: se recomienda una de PVC con las mismas características de la tubería señalada anteriormente. Respecto al tamaño de las ranuras, se sugiere considerar un factor  $d_{10}$ , esto es en función del 10% de partículas más pequeñas en la curva de distribución estimada para el terreno en estudio, con respecto al filtro de arena que se utilizará.
- Pack de filtros: un filtro de arena alrededor de la pantalla ( $d_{30}$  y con a lo menos 99% de cuarzo) y hasta 1 m sobre ella. Un segundo filtro también de arena ( $d_{90}$ ) entre 1 m y 1,3 m por sobre el primer filtro. Ambos previenen el paso de sedimentos de distintos tamaños.

- Pellets de Bentonita: se utilizan hasta 0,6 m por sobre el pack de filtros, como sello del espacio anular entre las paredes del pozo y el Tubo de PVC. Asimismo, se utiliza para proteger el tubo hasta 1,5 m desde la superficie.
- Plataforma de cemento: utilizada desde 1,5 m de profundidad hasta la superficie, para generar una carcasa en el primer tramo del tubo.

### **3.4. Purga del pozo y extracción de muestras**

Al purgar la tubería y al extraer muestras, se debe tener especial cuidado con los potenciales residuos de materias energéticas presentes en suelo (hasta profundidades cercanas a los 5 cm) que puedan causar contaminación cruzada.

Para mitigar la citada situación, se recomienda cubrir la superficie aledaña a la plataforma de cemento de un pozo de extracción, con una manta de polietileno. Asimismo, todo el equipamiento que se utilice debe encontrarse en algún banco de trabajo lejos del suelo.

En caso de existir más de un pozo de extracción, se debe marcar el equipamiento para ser utilizado en el mismo orden del muestreo inicial (un kit de herramientas exclusivo para cada pozo). Asimismo, se recomienda que, para evitar la contaminación cruzada, el equipamiento sea de material inerte, esto es teflón, viton o acero inoxidable.

Antes de extraer muestras, se debe purgar el sistema de extracción de agua, con el propósito de evitar que el agua estancada en él afecte a la representatividad de la fuente (napa

subterránea o acuífero) (Protocols Manual for Water Quality Sampling in Canada, n.d.).

Para la extracción de muestras se recomienda utilizar una bomba de bajo flujo (entre 100 y 500 mL min<sup>-1</sup>) con el propósito de minimizar la caída de presión.

Posteriormente, se introduce una sonda con múltiples sensores en el pozo, para medir la temperatura del agua, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH y el potencial de oxido-reducción (ORP). Las lecturas se realizan en intervalos de 10 min y una vez se estabilicen, indicarán que la purga se ha completado y que, por tanto, el agua que se extrae proviene directamente de la fuente.

Respecto de la estabilización, se estima que se lograría una vez se registren tres parámetros consecutivos de 0,1 pH, variaciones de un 3% de conductividad eléctrica y 10% de oxígeno disuelto.

Finalmente, se recomienda utilizar flujos de extracción lentos por sobre los rápidos, debido a que:

- Se genera una menor turbulencia en el pozo.
- Existen menos sólidos suspendidos en las muestras.
- Las partículas entre 1 y 1.000 nm, fluyen de manera natural.
- Las muestras son de mejor representatividad en términos de composición química.

- Se necesita equipamiento menos sofisticado y de menor peso.
- Se necesita un menor volumen de extracción.
- Genera menor costo y mayor eficiencia durante el trabajo en terreno.

### 3.5. Análisis de las muestras

Una vez que las muestras de agua son recolectadas y almacenadas en botellas específicas de acuerdo al parámetro que se busca medir, se procede a aplicar técnicas analíticas para medir propiedades fisicoquímicas y/o contenido de alguna sustancia de interés (Tabla 2).

Parámetro	Método
Trazas de metales	US EPA 6020A/ ICP-MS [US EPA, 2007]
Componentes mayores	APHA 3120 B-ICP-AESUS/ EPA (1994b) método 200.7
Aniones	APHA 4110 Cromatografía B-ion
Amonio	APHA 4500-NH3 D ion electrodo selectivo/ APHA 4500-NH3 G
Carbono Orgánico Total (TOC)	US EPA 415.1 modificado
Alcalinidad CaCO <sub>3</sub>	APHA 2320B
Perclorato	LC-MS-MS
Materias energéticas	US EPA 8330B HPLC (US EPA 1994a)/ US EPA 8095 GC-ECD (US EPA 1999)

Tabla 2.- Métodos Analíticos para medir propiedades fisicoquímicas de muestras de agua (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges*, n.d.)

#### **4. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAR Y CUANTIFICAR MATERIAS ENERGÉTICAS PRESENTES EN UNA MUESTRA.**

Los métodos de detección y análisis son importantes en todas las etapas del ciclo de vida de un explosivo, desde la fabricación hasta el almacenamiento y posterior despliegue, en donde la técnica a utilizar dependerá del tipo de información requerida. Tales métodos de detección se utilizan en una variedad de situaciones (por ejemplo, laboratorios forenses, plantas de fabricación, etc.), para determinar la presencia de materiales energéticos. Ninguna técnica por sí sola es capaz de detectar todo tipo de explosivo, por lo tanto, existe una gama de técnicas que difieren en términos de costo, escala, sensibilidad, especificidad y facilidad de uso. Las técnicas de análisis de explosivos son capaces de proporcionar información cualitativa y cuantitativa del analito de interés.

El análisis puede establecer tanto la identidad como la concentración de un componente. Sin embargo, para obtener este tipo de información, las técnicas de análisis requieren una preparación previa de la muestra. La matriz de agua o suelo generalmente requiere pasos adicionales de extracción de muestras y cromatografía para separar el analito de interés de la matriz.

En este capítulo se discutirán las principales técnicas utilizadas para el análisis de explosivos en suelos y agua, centrándose en la preparación de muestras, cromatografía y detección. La preparación de muestras se centrará en las metodologías de extracción con solventes, como la sonicación, la extracción Soxhlet (SE) y la extracción acelerada con solventes (ASE). Además, también se discutirán técnicas como la extracción en fase sólida (SPE) y la micro extracción en fase sólida (SPME). Se evaluarán los métodos de

cromatografía en capa fina, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía de gases (GC), para el análisis de explosivos, junto con técnicas de detección como infrarrojos, Raman y espectrometría de masa.

El número de técnicas disponibles para la detección de explosivos es muy amplio y este capítulo no pretende dar una descripción exhaustiva de cada una de ellas. Lo que sí intenta es proporcionar una amplia introducción a las principales técnicas, sus aplicaciones y ventajas.

#### **4.1. Preparación de la muestra**

La preparación y extracción de la muestra es un paso importante para evaluar el grado de contaminación del suelo o el agua. Es importante extraer completamente el contaminante antes de su análisis y cuantificación. Para esto, existen varias metodologías de extracción disponibles, que van desde una simple agitación con solvente o extracción de solventes por sonicación, hasta técnicas más complejas como la extracción Soxhlet (SE) o la extracción acelerada de solventes (ASE).

Estas técnicas de extracción por solvente se basan en la solubilidad o afinidad del contaminante con el solvente de extracción (Tabla 8) (Taylor et al., 2015). Los métodos que más se destacan se describen a continuación con una discusión sobre sus usos y limitaciones. En cuanto a su toxicidad y poder de extracción, la acetona, el acetonitrilo y el metanol son los disolventes más utilizados para la extracción de explosivos de muestras de suelo.



Solventes	Solubilidad de Explosivos [g L <sup>-1</sup> ]										
	Nitroaromáticos					Nitraminas				Ésteres	
	DNAN	NTO	TATB	Tetril	TNT	CL20	HMX	NQ	RDX	NG	PETN
Agua (pH)	0,276	13	-	0,075	0,11	0,05	0,005	3,8	0,05	1,95	0,02
Acetona	-	16,8	-	948	1.378	748	35	-	90	Total	314
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	-	2,91	55,5	5,82
Acetonitrilo	-	-	0,03	-	-	-	25	-	55	-	-
Etanol	-	-	-	6,9	15,3	7,72	-	-	1,29	430	2,61
Acetato de Etilo	-	-	-	443	809	45	-	-	32,1	Total	156
Tolueno	-	-	-	98	635	-	-	-	0,23	-	4,97
Cloroformo	-	0,2	-	2,6	127	-	-	-	0,07	Total	2,83
DMSO	-	-	0,06	-	-	-	522	-	375	-	-

Tabla 3.- Solubilidad de explosivos en distintos solventes  
(*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges, n.d.*).

Uno de los métodos más simples para la extracción sólido-líquido es agitar y mezclar el solvente con la muestra de suelo, seguido de una filtración. Estas técnicas pueden ser muy efectivas para la extracción, como para el caso del TNT y sus productos de degradación (Dawidziuk et al., 2018). Para lograr una mayor eficiencia de extracción o una buena recuperación, a menudo se requieren varias extracciones y pueden ser necesarias grandes cantidades de solventes.

Las extracciones asistidas por microondas y ultrasonidos (MAE y UAE, respectivamente) se pueden usar mediante turbulencia o agitación. La polaridad de los solutos y la constante dieléctrica del solvente favorecen a la solubilidad cuando se usan microondas para calentar el disolvente. La sonicación, por otro lado, ayuda a descomponer las partículas pequeñas, lo que permite una mayor extracción en una mayor área de superficie de contacto. Sin embargo, ninguna de estas técnicas ha demostrado una ventaja real en comparación con ASE o SE, que son métodos más eficientes.

SE utiliza un percolador (caldera y reflujo) para hacer circular continuamente el disolvente a través de la muestra. El vapor del solvente sube por un brazo de destilación y se condensa sobre la muestra. El disolvente vuelve a gotear en la cámara de muestras. Cuando la cámara está casi llena, se vacía de nuevo en el matraz de destilación mediante un sifón. Esta técnica se ha descrito como la más efectiva. Sin embargo, los tiempos de extracción son largos (a menudo más de 24 h) y se utiliza grandes cantidades de solvente.

Desarrollado a mediados de la década de 1990, ASE es una de las técnicas de extracción más recientes empleadas actualmente (Richter et al., 1996). Una muestra sólida se extrae bajo presión y calor [30]. Bajo tales condiciones, los solventes se pueden usar por encima de sus puntos de ebullición, lo que lleva a una mayor eficiencia de extracción. La extracción típica solo usa una fracción del solvente requerido por los métodos estándar y se puede realizar en 30 min. Si bien es posible alcanzar altas temperaturas, para extracciones de materiales energéticos se recomienda trabajar por debajo de los 100 °C. Además, los equipos actuales permiten el análisis automático de múltiples muestras. La extracción ASE de una variedad de explosivos y sus productos de degradación muestra resultados comparables a los de SE (Temple et al., 2018) y, a menudo, resultados superiores en comparación con la extracción con fluidos supercríticos (SFE) y MAE (Giergielewicz-Mozajska et al., 2001).

SFE (Dawidziuk et al., 2018) consta principalmente en el uso del dióxido de carbono supercrítico como solvente para la extracción de compuestos, a veces mezclado con metanol o co-disolventes de etanol. El CO<sub>2</sub> supercrítico (por encima de 75 bares) pasa a través de la muestra y disuelve los analitos (Pourmortazavi & Hajimirsadeghi, 2005). Los altos costos de efectuar la técnica con

sistemas altamente presurizados implican que sea un método aplicado de forma poco frecuente.

Por otro lado, SE se reconoce como uno de los métodos más utilizados en la actualidad, sin embargo, su proceso es lento y se necesitan altas cantidades de solvente, lo que lo hace inconveniente para obtener resultados rápidos o para trabajos en terreno. El uso de ASE, por otra parte, es una técnica más rápida y necesita bajas cantidades de solvente, lo que la hace una verdadera ventaja; sin embargo, sus altos costos de equipo pueden dificultar su implementación para el análisis en terreno. Por el contrario, los métodos más tradicionales de agitación o turbulencia, ya sea por microondas o sonicación, son fáciles de usar y pueden ser muy eficientes para una estimación rápida de una posible contaminación por sustancias explosivas.

Las muestras de agua o suelo muy contaminadas pueden ser difíciles de analizar directamente. Un análisis directo conduciría a una lectura compleja debido a las interferencias. Una manera de purificar las muestras es mediante columnas de extracción en fase sólida (SPE). Estas columnas de captura y liberación son específicas para el analito de interés y siguen un procedimiento simple: acondicionamiento de la columna, seguido de la carga de la muestra, lavado y finalmente la elución del analito (ver figura N° 20). Finalmente, la muestra purificada se analiza mediante cualquiera de las técnicas que se describen en la sección siguiente. Se demostró que este método es versátil con nitraminas, ésteres de nitrato y nitroaromáticos en suelos y aguas residuales, utilizando diferentes columnas SPE (Rapp-Wright et al., 2017).

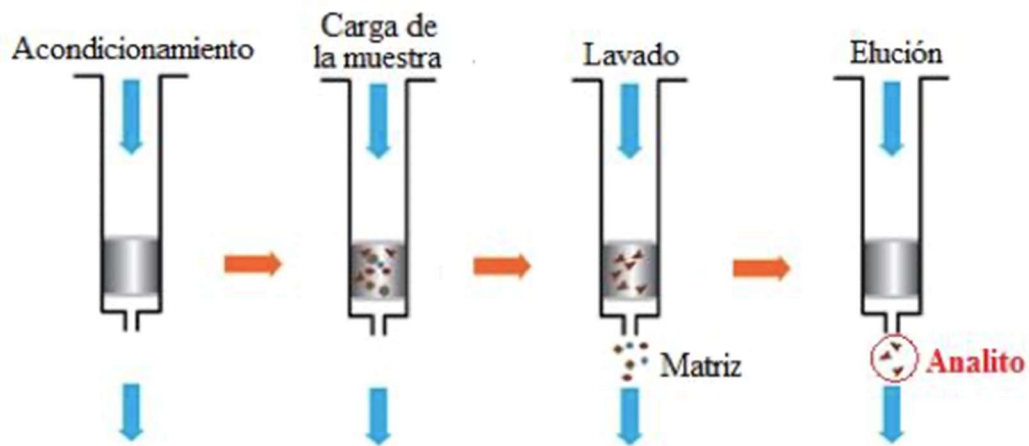


Figura 15.- Procedimiento de SPE (Skoog et al., 2018).

## 4.2. Detección y análisis químicos de los explosivos

La detección de explosivos en el medioambiente es un problema, ya que la mayoría de los explosivos y sus metabolitos son tóxicos. Para minimizar las consecuencias, es importante analizar el suelo o las aguas subterráneas donde exista un riesgo potencial de contaminación, como por ejemplo campos de tiro militares. Están surgiendo en la literatura muchas técnicas nuevas, disponibles para detectar explosivos, incluso a nivel de trazas, pero este capítulo se centrará en las aplicaciones más comunes.

### 4.2.1. Técnicas espectroscópicas y espectrométricas

- Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja (IR) es una de las técnicas más utilizadas en el análisis de materiales energéticos. Cuando una molécula absorbe energía en la región IR del espectro electromagnético, se produce una excitación de sus niveles de energía vibratoria. Por lo tanto, se pueden identificar grupos

particulares de átomos a partir de sus frecuencias de absorción características. Por ejemplo, el espectro IR del TNT contiene varias bandas de absorción en longitudes de onda (o frecuencias) características del grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ). Se encuentran bandas similares en los espectros IR de todas las moléculas que contienen este grupo, pero la posición precisa depende del entorno molecular del grupo  $-\text{NO}_2$ . El espectro IR general de una molécula proporciona una "huella digital" de esa molécula.

La espectroscopía IR con transformada de Fourier y Raman son técnicas analíticas complementarias basadas en la espectrometría vibratoria. Ambas técnicas permiten la identificación de compuestos a través de la absorción o la dispersión de energía, lo que induce la vibración de los enlaces covalentes. En particular, los modos de excitación que se estudian en la espectroscopía IR son las vibraciones simétricas y asimétricas de estiramiento, flexión y torsión de los enlaces covalentes que conducen a un cambio en el momento dipolar.

Las funcionalidades comunes observadas en compuestos explosivos como los grupos alifáticos y aromáticos nitro, azida y C-H son visibles por IR y Raman. Como resultado, estas técnicas han sido ampliamente publicadas en la caracterización de compuestos energéticos. Se han informado detecciones exitosas de niveles ppb de explosivos utilizando espectroscopía Raman e IR (Ghosh et al., 2012), (López-López & García-Ruiz, 2014).

- Espectrometría de movilidad iónica

La espectrometría de movilidad iónica (IMS) es una técnica sensible, rápida y potencialmente económica para la detección y medición de compuestos. IMS opera ionizando moléculas y midiendo el tiempo que se tarda en viajar a lo largo de un campo

eléctrico en contra de una corriente de gas inerte (tubo de deriva). El tiempo necesario para viajar a través de este tubo de deriva depende de la carga, la masa y el área de la sección transversal del ion.

Esta técnica está acoplada a un detector de captura de electrones. En este dispositivo, los electrones se producen a partir de un emisor  $\beta$  radiactivo (generalmente níquel-63), que forma el cátodo de una cámara de ionización. Dentro de la cámara, los electrones chocan con las moléculas de gas portador inerte y, por lo tanto, pierden gran parte de su energía, convirtiéndose en electrones "térmicos" en el proceso. Estos electrones térmicos luego migran al ánodo bajo un voltaje fijo, produciendo así una corriente constante (línea de base) entre los electrodos. Cuando se introduce un gas o vapor de captura de electrones en la cámara de ionización, provoca una disminución en la corriente de línea de base debido a la interacción de los electrones térmicos con las moléculas de captura de electrones. La extensión de la disminución de la corriente es una indicación de la concentración de las moléculas de captura de electrones presentes. Un detector de captura de electrones es muy sensible a los compuestos con una alta afinidad por los electrones. Estos incluyen compuestos que contienen grupos altamente electronegativos como  $-F$  y  $-NO_2$ . Un IMS funciona como una técnica de separación, como la cromatografía de gases o líquidos, pero con requisitos operativos reducidos, ya que no se requiere vacío ni preparación de muestras.

- Espectrometría de masa

La espectrometría de masa (MS) es una técnica poderosa para el análisis cualitativo y cuantitativo de una amplia gama de moléculas. Consiste en la introducción de una muestra en la fuente de ionización donde se convierte en iones que se aceleran y separan

en el analizador de masas según su relación masa-carga. Luego se detectan los iones y se produce un espectro de masas. Los datos generados determinan el peso molecular y/o información estructural que permite la identificación y cuantificación de las moléculas analizadas.

En cuanto al sistema de muestreo, la introducción de la muestra en el espectrómetro de masas depende del tipo de muestras y del método de ionización utilizado. Las muestras se pueden introducir directamente en el instrumento mediante una sonda sólida o una entrada para gases, líquidos o sólidos. La introducción de la muestra también se puede realizar con una columna de cromatografía, como por ejemplo la cromatografía de gases (GC) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) u otro tipo de columna de separación. La separación de los compuestos antes de su análisis en MS reduce la interferencia de la matriz, permitiendo un límite inferior de detección y una mejor identificación.

Para los principales métodos de ionización utilizados en la detección de explosivos, las moléculas de la muestra deben estar ionizadas. Este paso es uno de los más importantes en el sistema de espectrometría de masas. Hay muchos métodos de ionización disponibles según la polaridad, la estabilidad y el tamaño de los compuestos analizados, tales como la Ionización Electrónica (EI), Ionización Química (CI), Ionización a Presión Atmosférica (API) y la Ionización Ambiental.

La MS es una técnica sensible y selectiva que ha sido ampliamente utilizada en la detección de explosivos, especialmente cuando se unen con una técnica de separación. La elección de MS dependerá de una serie de parámetros como la resolución, la sensibilidad,

etc., pero también será necesario considerar la matriz de la muestra o el patrón de fragmentación.

#### **4.2.2. Técnicas cromatográficas**

La mayoría de los explosivos que se encuentran en el medio ambiente suelen estar presentes en matrices de muestras complejas, lo que dificulta su detección. La cromatografía es una técnica analítica cualitativa o cuantitativa ampliamente utilizada para la separación de mezclas de explosivos orgánicos.

La cromatografía cubre una amplia gama de técnicas diferentes, pero todas siguen el mismo principio, la partición diferencial de los componentes entre una fase móvil y una estacionaria, debido a las diferencias en su solubilidad, polaridad, presión de vapor o tamaño molecular. El éxito del proceso de separación depende del tipo y grado de interacciones entre los analitos y las dos fases. Los cuatro mecanismos principales de separación son la partición, la adsorción, la exclusión por tamaño y el intercambio iónico.

- Cromatografía de gases

GC es una técnica muy sensible y selectiva, empleada para separar físicamente sustancias presentes en mezclas complejas de compuestos fácilmente volatilizables (Figura 21). La muestra se volatiliza en el inyector y luego se introduce en la columna capilar dentro del horno. La columna contiene recubrimientos en la pared que cumplen la función de la fase estacionaria. La muestra volatilizada es arrastrada por un gas llamado “carrier” (fase gaseosa) que generalmente es He, Ar o N<sub>2</sub>.



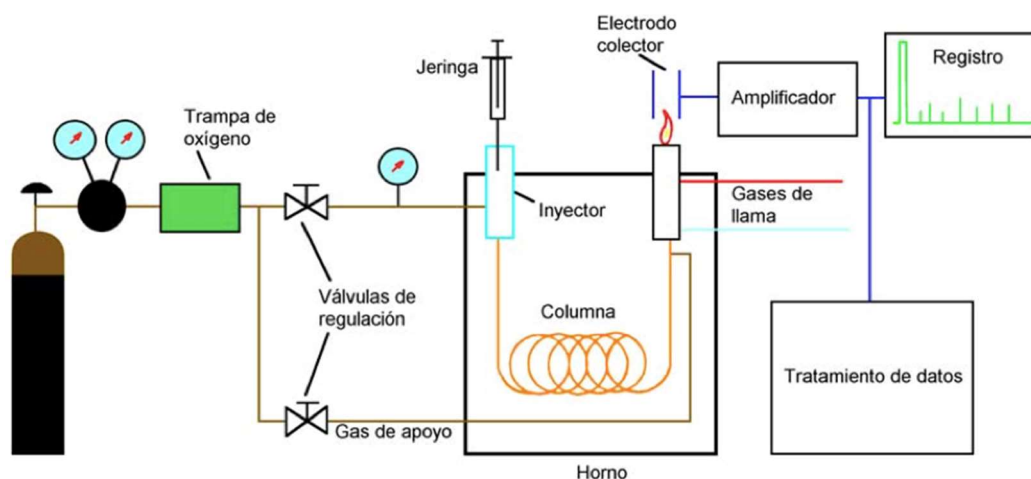


Figura 16.- Esquema de un cromatógrafo de gases (Skoog *et al.*, 2018).

La separación se logra debido a la interacción diferenciada de los componentes de la muestra con las fases presentes (fase estacionaria y la fase gaseosa). Los compuestos que presentan mayor interacción con la fase estacionaria recorrerán más lentamente la columna saliendo de ella a mayor tiempo de elución. Por el contrario, los componentes con menor afinidad por la columna, como también el gas carrier, saldrán primero de la columna y tendrán, por lo tanto, los menores tiempos de retención (intervalo de tiempo en que el analito se encuentra en la columna).

Para el análisis de GC, los compuestos orgánicos deben vaporizarse y deben ser estables cuando se exponen a altas temperaturas. Esto no es aplicable en muchos explosivos. La descomposición térmica de los materiales energéticos que se producen en la entrada dará como resultado una cromatografía y una sensibilidad deficiente. Sin embargo, los explosivos y, en particular, los ésteres de nitrato lábiles térmicamente han sido analizados de forma rutinaria por GC a lo largo de los años (Yinon, 1996).

La resolución de la separación se puede mejorar seleccionando una fase estacionaria que coincida con la polaridad

de los analitos, con preferencia por la fase menos polar disponible para evitar el sangrado de columna observado en las fases más polares. Las columnas capilares de sílice fundido no polar se utilizan normalmente para el análisis de explosivos. Las columnas están recubiertas con una fina película líquida de derivados de difenil dimetilpolisiloxano soportada sobre un sólido inerte (Dawidziuk et al., 2018). El inyector se mantiene a menudo por debajo de 180 °C. Los componentes de nuevas municiones insensibles como NTO o NQ no pueden analizarse mediante GC debido a su baja presión de vapor y labilidad térmica (Liu et al., 1989). El uso de las mismas condiciones de GC para otros explosivos térmicamente lábiles o no volátiles, como HMX, dio como resultado un pico amplio para NQ y ningún pico para NTO (M. E. Walsh, 2016).

Tras la separación en la columna de GC, otro factor clave es la detección de los componentes explosivos. La gama de detectores disponibles en GC es más amplia que en otras técnicas de separación debido a la baja interferencia o nivel de fondo del gas portador utilizado. Algunos detectores son universales y responderán a cualquier compuesto que eluya de la columna, mientras que otros son selectivos y responderán solo a propiedades físicas, elementales o moleculares específicas. Los detectores GC universales solo proporcionan datos de tiempo de retención que dependen de las propiedades químicas específicas de los analitos. Los compuestos se identifican por comparación de sus tiempos de retención con los tiempos de retención de los estándares inyectados en las mismas condiciones.

- Cromatografía líquida

La cromatografía líquida (LC) es una técnica cromatográfica ampliamente utilizada que separa los compuestos solubles en sus

componentes constituyentes utilizando una fase móvil líquida. La LC se puede realizar mediante una técnica plana o de columna y los compuestos se separan según su polaridad, carga eléctrica y tamaño molecular, según la elección de la columna.

- Cromatografía en capa fina

La cromatografía en capa fina (TLC) es un método cromatográfico plano, rápido, fácil de realizar y económico para detectar compuestos orgánicos comunes con una preparación mínima de la muestra. En TLC, los analitos se depositan sobre una fina capa de material adsorbente (fase estacionaria) soportada sobre una base inerte.

La fase móvil, que contiene una cantidad mínima de solvente o mezcla de solventes, se difunde a lo largo de la placa por acción capilar y los analitos suben por la placa a diferentes velocidades dependiendo de sus interacciones con las fases móvil y estacionaria, logrando la separación.

Se utilizan varios métodos de detección, ya sea químicos o espectroscópicos, para visualizar los componentes separados. Luego, cada compuesto se detecta mediante la comparación de su factor de retardo ( $R_f$ ), que indica la relación entre la distancia recorrida por la sustancia y la distancia de migración de la fase móvil, y el valor  $R_f$  de un compuesto estándar de referencia analizado en la misma placa. Si bien la TLC es una prueba presuntiva, la confirmación de la composición química de los analitos se puede obtener cuando los puntos de TLC separados se analizan más a fondo, utilizando técnicas alternativas como MS, IMS o espectroscopía Raman.

Desde principios de la década de 1960, la TLC se ha usado con éxito para detectar compuestos orgánicos explosivos utilizando placas de TLC de gel de sílice de fase normal con varios sistemas de disolventes. Se probaron seis sistemas de eluyentes (cloroformo, tetracloruro de carbono/dicloroetano, benceno/hexano, xileno/hexano, benceno, hexano/acetona y cloroformo/acetona) con una mezcla de RDX, PETN, TNT, NG, tetrilo y NC, y se logró una buena separación de todos los compuestos explosivos a excepción de PETN y GN en todas las fases móviles estudiadas (Lutonská et al., 2015). NC no migró a ninguno de los sistemas solventes investigados. Se investigaron otros sistemas de solventes binarios usando solventes menos tóxicos y la mejor separación para nitroaromáticos se logró con petróleo/isopropanol (relación 4:1), mientras que el éter de petróleo/acetona (relación 1:1) fue más eficiente para separar nitraminas y ésteres de nitrato (Giergielewicz-Mozajska et al., 2001).

Se compararon otros 38 sistemas solventes binarios para una mezcla de TNT, RDX, HMX y tetril. Se encontró que el éter de petróleo/acetona (relación 2:1 o 7:3) y el hexano/acetona (relación 2:1) eran los más efectivos (Lutonská et al., 2015). También se ha llevado a cabo TLC bidimensional para separar e identificar explosivos de alta potencia, usando un sistema binario de solventes hecho de petróleo/acetona (relación 3:1) para la primera separación y petróleo/acetato de etilo (relación 3:1) para la segunda (Bagnato, 1986). Un sistema de disolvente terciario compuesto por una mezcla 8:4:3 v/v de tolueno, hexanos y acetona también se utilizó con éxito para separar nueve explosivos militares (Satcher et al., 2012).

Se han estudiado ampliamente muchos sistemas de solventes para separar una amplia gama de compuestos explosivos militares. Sin embargo, la separación de todas las clases de

explosivos usando un solo sistema de eluyente es actualmente inalcanzable.

TLC es un método de detección tan simple y sensible para analizar explosivos que puede usarse en el campo. El Laboratorio Nacional Lawrence Livermore desarrolló un sistema de detección portátil en campo miniaturizado basado en tecnologías TLC. Se puede utilizar para detectar e identificar explosivos militares comunes (es decir, TNT, tetral, ácido pícrico, RDX y HMX) en muestras ambientales, pero también propulsores (a través de estabilizadores de propulsores) como peróxidos explosivos, nitratos y precursores de oxidantes inorgánicos (Satcher et al., 2012).

Cromatografía líquida de alta resolución: HPLC es una forma de cromatografía en columna que separa mezclas químicas disueltas por elución a través de una columna que contiene una fase estacionaria estrechamente empaquetada. La elección de la fase estacionaria se rige por las características de los analitos a analizar. Los diferentes modos de separación por HPLC se basan en los diferentes tipos de interacciones entre los analitos y la fase estacionaria (Figura 22). Los tres mecanismos principales de separación se basan en la polaridad (cromatografía de fase normal o reversa), la carga eléctrica (por ejemplo, cromatografía de intercambio iónico) y el tamaño (por ejemplo, cromatografía de exclusión por tamaño), de los compuestos químicos a analizar.

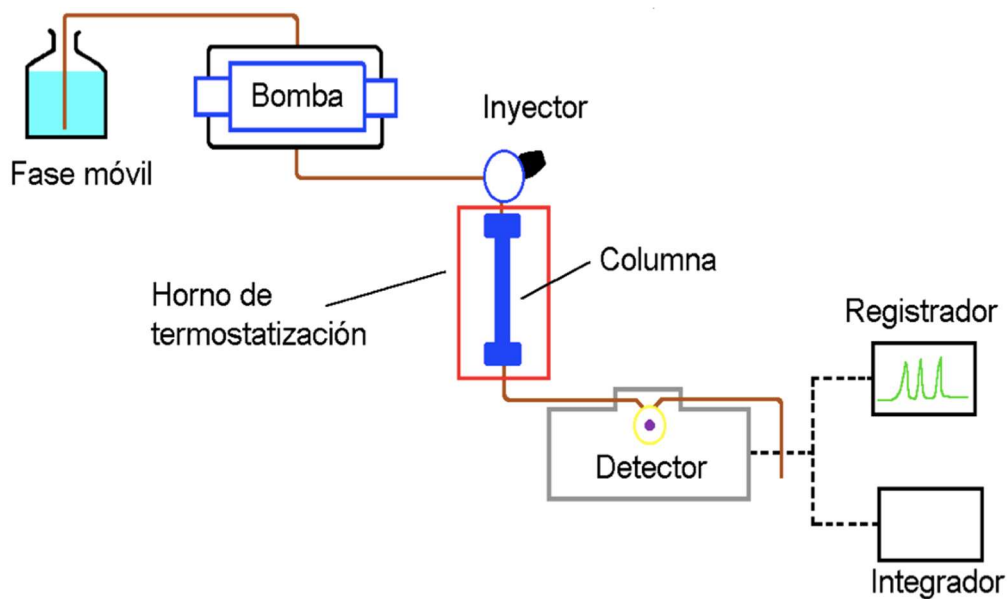


Figura 17.- Esquema de un cromatógrafo líquido (*Skoog et al., 2018*).

El proceso es similar a GC, excepto que los compuestos son transportados por una fase móvil líquida. El instrumento, llamado cromatógrafo, se compone de un puerto inyector para introducir la muestra en la fase móvil que fluye continuamente, una bomba de alta presión para entregar la fase móvil, una columna para separar la mezcla y un detector para identificar los compuestos eluidos. Las respuestas del detector se registran en un cromatograma. La composición de la fase móvil puede influir en la separación. A diferencia de la GC, esta técnica se realiza a temperatura ambiente, lo que permite analizar fácilmente compuestos térmicamente lábiles o no volátiles.

- Cromatografía de fase normal e inversa

El modo de separación de HPLC más popular basado predominantemente en la polaridad es la HPLC de fase inversa (RP-HPLC), que consta de una fase móvil más polar que la fase estacionaria. En este sistema, los analitos polares eluyen antes que los analitos no polares. La HPLC de fase normal (NP-HPLC), que se

utiliza para muestras insolubles en agua, consta de una fase estacionaria polar con una fase móvil menos polar que contiene un 100% de disolventes orgánicos. Los analitos no polares eluirán antes que los analitos polares. RP-HPLC permite la inyección directa de muestras de agua. La NP-HPLC requiere una extracción con solvente del agua, ya que solo se puede usar una fase móvil no polar con la fase estacionaria. Para una fase invertida y normal, la separación se logrará si las polaridades de la fase móvil, la fase estacionaria y los analitos son diferentes. Para los analitos que son difíciles de separar, como los isómeros, se puede utilizar una fase estacionaria de carbón grafitico poroso (PGC), ya que puede retener moléculas polares y separar los isómeros.

Durante los últimos 30 años, la RP-HPLC se ha utilizado de forma rutinaria para el análisis de explosivos. La fase móvil está hecha convencionalmente de una mezcla de acetonitrilo/agua o metanol/agua, con la fase estacionaria de área superficial alta que contiene una cadena de alquilo modificada (por ejemplo, n-octilsilano C8 o n-octadecilsilano C18) unida a una superficie de sílice. En 2005, se llevó a cabo con éxito un único análisis de 21 explosivos comunes, incluidos sus subproductos, utilizando una columna PGC y un gradiente de elución con acetonitrilo/metanol/agua (Holmgren et al., 2005). La adición de tolueno en la fase móvil mejoró la forma de los picos y eluyó los compuestos más retenidos.

Las columnas rellenas con pequeñas partículas completamente porosas o pequeñas partículas de núcleo-corteza (núcleo envuelto superficialmente con una capa porosa) están ganando popularidad, ya que dan como resultado formas de pico más nítidas. Esto puede aumentar la eficiencia en comparación con las columnas tradicionales. Con la tecnología core-shell se separaron cromatográficamente 14 explosivos (principalmente

nitroaromáticos y nitraminas) en 3 min, reduciendo drásticamente el tiempo de análisis y por lo tanto la cantidad de solvente necesaria (Destefano2008, n.d.). El análisis simultáneo de 17 explosivos del método US EPA 8330, incluidos ésteres de nitratos, nitraminas y nitroaromáticos, se llevó a cabo en 31 min, utilizando el mismo tipo de columna. Tres constituyentes de las nuevas municiones insensibles, DNAN, NTO y NQ, se separaron mediante RP-HPLC utilizando una fase estacionaria de amida BEH (M. E. Walsh, 2016), mientras que los cuatro constituyentes DNAN, NTO, NQ y RDX se separaron con hidroRP (Russell et al., 2014) o Columnas C18 (Temple et al., 2018) y gradiente de fase móvil acidificada.

El tamaño de partícula de la fase estacionaria juega un papel crucial en la eficiencia de separación de la columna. Una disminución en el tamaño de partícula del material de relleno da como resultado un aumento de la eficiencia de separación. En las columnas se utilizan tamaños de partículas tan pequeños como inferiores a 2  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, los tamaños de partículas más pequeños aumentan la presión operativa de los sistemas. Se desarrolló una nueva tecnología, la cromatografía líquida de rendimiento ultra alto (UPLC), para permitir una presión superior a 6000 PSI y reducir el tiempo de análisis.

Los detectores de HPLC pueden ser menos sensibles que los detectores de GC, pero tienen éxito en una gama más extensa de aplicaciones. Una amplia variedad de detectores de HPLC están integrados dentro del sistema de HPLC, como los detectores ultravioletas/visible (UV-vis) o técnicas separadas como un espectrómetro de masas LC-MS (Swartz, 2010).

- Cromatografía de intercambio iónico



La cromatografía de intercambio iónico (IC) es un método cromatográfico específico y sensible (rango de ppm) para separar iones orgánicos e inorgánicos en solución. La fase estacionaria contiene una resina con grupos funcionales cargados inmovilizados, que pueden ser positivos (intercambiador aniónico) o negativos (intercambiador catiónico), y contraiones intercambiables.

La fase móvil es una solución de sal en agua que actúa como tampón para mantener el pH durante todo el análisis y cambiar el poder de elución según el tipo de sal. Cuando la muestra llega a la columna, los analitos neutros y los iones de la misma carga que la fase estacionaria eluirán sin retención, mientras que los iones de carga opuesta a la fase estacionaria serán retenidos. El modo de separación se basa en los grados de interacción entre los analitos y la fase estacionaria cargada opuesta y se puede controlar modificando el pH y otros parámetros de la solución. Una amplia gama de fases estacionarias y eluyentes hace que esta técnica sea versátil. Los principales detectores utilizados en IC incluyen detectores de conductividad, UV/vis y amperométricos. Cuando se combina con un detector MS o MS-MS, IC se convierte en un método muy sensible y selectivo.

IC es muy adecuado para analizar iones orgánicos e inorgánicos a menudo presentes en pirotecnia, propulsores y algunas formulaciones insensibles de alto explosivo. Se han desarrollado varios métodos IC con detección de conductividad suprimida (Seiler et al., 2016) y aprobados por la EPA de EE. UU. para determinar niveles bajos de perclorato en muestras de agua. Se ha aplicado un nuevo método mejorado, que utiliza IC bidimensional, para detectar el nivel de perclorato en el agua potable, tan bajo como 55 ng L<sup>-1</sup> (Wagner et al., 2007). Cuando se combina con un espectrómetro MS o MS-MS, IC se puede utilizar

para identificar tanto metales catiónicos como aluminio, bario, potasio, magnesio, amonio, plomo, etc.; como oxidantes aniónicos como clorato, perclorato, fulminato, nitrato, etc. Esto puede conducir a la identificación del explosivo que se está detectando, así como a su cuantificación, con un límite de detección que va desde bajos  $\mu\text{g L}^{-1}$  hasta  $\text{pg L}^{-1}$  (Barron & Gilchrist, 2014).

## **5. HERRAMIENTAS QUE HAN SIDO UTILIZADAS PARA CLASIFICAR EL NIVEL RIESGO MEDIOAMBIENTAL EN UN CAMPO DE ENTRENAMIENTO.**

Luego de describir metodologías que han sido aplicadas en suelo y agua para identificar y cuantificar agentes contaminantes derivados de artefactos que contienen materias energéticas, se estima necesario describir cómo se puede monitorear la situación mediante mapas que integran la información recopilada en los estudios antes señalados, de manera tal de conocer los cambios que se presenten un campo de entrenamiento; pudiendo así tomar decisiones oportunas.

En efecto, existe una metodología desarrollada por las Fuerzas Armadas canadienses, basado en estudios que caracterizaron, desde el punto de vista geológico e hidrológico, la base militar de “Shilo” (suroeste de Manitoba) (Ross *et al.*, 2004), cuya extensión es de 900 km<sup>2</sup> y en la que se ubicaban cuatro polígonos (arma corta, antitanque, granada de mano y multitareas).

El citado estudio permitió desarrollar mapas de vulnerabilidad, utilizando herramientas de modelación 3D tales como “gOcad”, a partir de cálculos de parámetros que dicen relación con la forma y tasa de los fenómenos de transporte de agentes contaminantes en el tipo de suelo que sería objeto de estudio, conocido como Tiempo de Advección Descendente (DAT), para luego crear mapas de riesgo a partir de los índices de riesgo. Estos índices se basan en la ubicación de los agentes contaminantes en términos de su potencial para ser transportados a aguas superficiales y subterráneas, así como en el riesgo de las materias energéticas presentes, representado por su toxicidad en seres vivos, persistencia, dosis letal, entre otros parámetros.

Los citados resultados se combinaron para crear mapas de riesgo que constituyen una valiosa herramienta de gestión ambiental, ya que permite visualizar zonas críticas o que se estima podrían llegar a ser críticas, en base al tipo y periodicidad de actividad militar que allí se ejecuta, teniendo como condicionante el marco regulatorio existente en el citado país (límites de exposición, ingesta, etc.).

De esa forma, es posible tomar decisiones respecto del grado de actividad, tipo de artefactos utilizados, así como de, eventualmente, suspenderlas con el objeto de evaluar formas de remediación.

### **5.1. Mapas de vulnerabilidad**

Para determinar la vulnerabilidad de un terreno en particular, es necesario conocer parámetros tales como el Tiempo de Advección Descendente (DAT), que se define como la facilidad para que un contaminante disuelto que proviene de la superficie del terreno pueda llegar al límite superior de un acuífero (Ross *et al.*, 2004).

El DAT se estima como una propiedad intrínseca de una zona geográfica en particular, que es independiente de los agentes contaminantes, siendo representado por una distancia vertical desde la superficie del terreno hasta el acuífero mismo. Depende, entre otras variables, de la porosidad del terreno, factores de infiltración, espesor de las capas de suelo, volumen de agua de las napas, tasa de recarga de agua subterránea y de la cantidad y tipo de capas subterráneas.

El citado parámetro es complejo de estimar (Ecuación 2), por lo que se necesita asumir las siguientes condiciones de borde, de modo de simplificar el análisis:

- La vulnerabilidad relativa debe basarse en información geológica e hidrológica del campo de entrenamiento.
- Las variaciones en el tiempo (grado de actividad y cambios derivados de las estaciones del año) no se consideran.
- El comportamiento de los contaminantes es el mismo; sin retardo ni reacción alguna durante la fase de transporte.
- Los contaminantes son depositados en la superficie del terreno.
- El flujo de las aguas subterráneas es vertical.
- DAT será estimado en un sistema unidimensional, por capas (distancia entre la superficie del terreno y cada una de las capas de aguas subterráneas).

$$DAT = \frac{1}{q} \sum_{i=1}^n m_i \theta_i$$

Ecuación 2.- Tiempo de Advección Descendente (*Ross et al., 2004*)

Donde  $q$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) es la tasa de recarga de agua subterránea,  $n$  el número de capas geológicas,  $m_i$  el espesor de las capas (m),  $\theta_i$  al volumen de agua de cada capa ( $\text{mL cm}^{-3}$ ). Dependiendo de la zona de saturación,  $\theta$  es reemplazado por la porosidad efectiva  $n_{\text{eff}}$  ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ).

Para ejemplificar el significado del DAT en términos de la proyección de la vulnerabilidad de un campo de entrenamiento, se describirán los parámetros utilizados para los terrenos canadienses señalados al inicio, los que fueron utilizados para

realizar 250 iteraciones en un modelo predeterminado del *software* “gOcad”.

Se subdividió el terreno en células de 105 m<sup>2</sup> (también denominadas unidades geológicas) y haciendo uso de datos geológicos e hidrológicos históricos tales como la infiltración anual de 50 mm año<sup>-1</sup> (calculado en un período de observación de 17 años), porosidad efectiva de 0,25 (dato que según la literatura es representativo de terrenos arenosos), entre otros, se determinó una variación de vulnerabilidad entre 0,5 y 100 años, representado por los colores de la imagen 15.

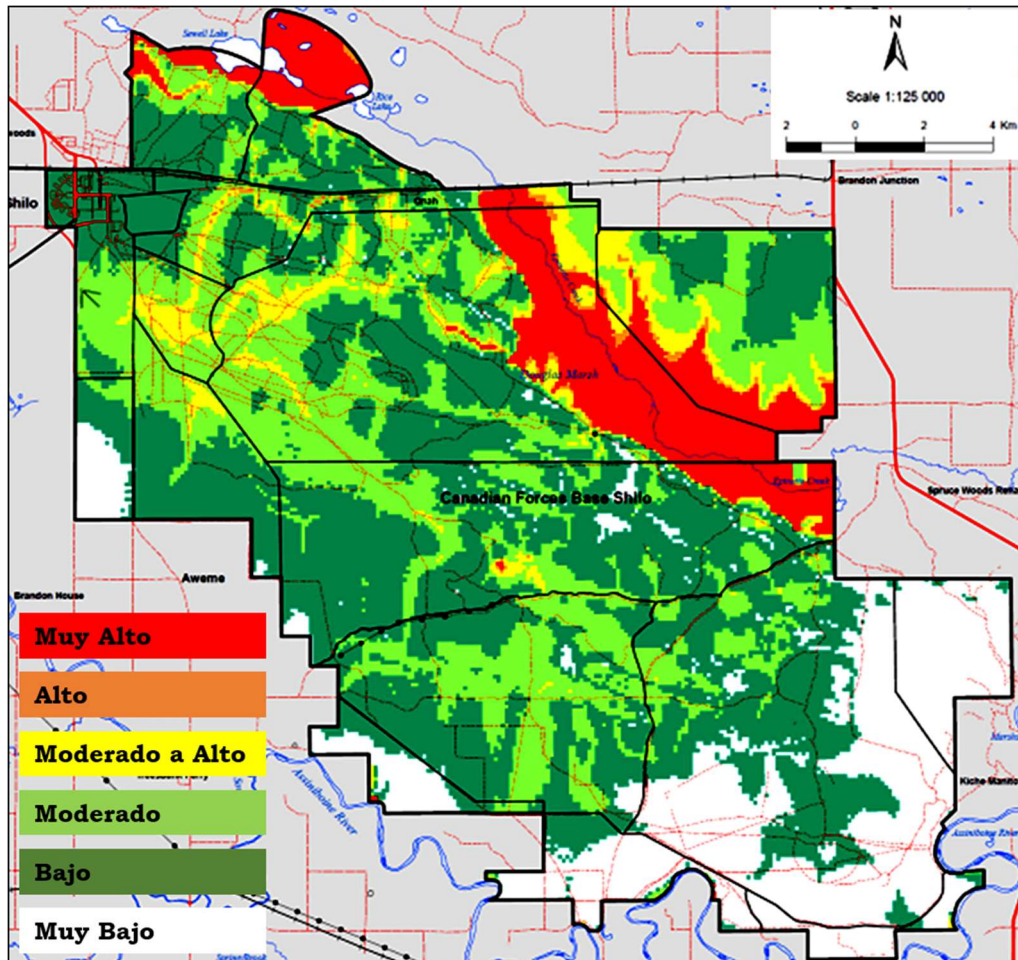


Figura 18.- Mapa de vulnerabilidad del Campo de Entrenamiento Canadiense “Shilo” (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges*, n.d.).

Específicamente, es posible apreciar que en la zona noreste, destacada en rojo, existe una vulnerabilidad muy alta, lo que significa que existe una alta probabilidad de que agentes contaminantes depositados en el suelo sean transportados a otras zonas durante un período menor a 0,5 años. Lo anterior resulta ser congruente con la existencia de capas subterráneas con aguas poco profundas y una alta tasa de infiltración del terreno en esa zona.

Por el contrario, las zonas central y suroeste destacadas en verde poseen una baja vulnerabilidad, lo que significa que existe una baja probabilidad de que agentes contaminantes sean transportados a otras zonas en un período entre 50 y 100 años. Otra vez, esto resulta ser congruente con la existencia de capas con aguas muy profundas y una baja tasa de infiltración del terreno (Freeze & Cherry, n.d.).

## **5.2. Mapas de peligro**

Tal como se anunció en los capítulos previos, dependiendo de la actividad que se ejecute en un campo de entrenamiento, es posible identificar dos grupos de agentes contaminantes, estos son materias energéticas (derivados de explosivos, propelentes y pirotécnicos) y metales.

Sin embargo, se estima que solo las materias energéticas deben ser consideradas como un potencial riesgo, debido a que los metales en general son susceptibles a interacciones complejas con el suelo y, una vez disueltos en agua, son considerablemente menos transportables a otras áreas (Freeze & Cherry, n.d.).

En ese contexto, existen mapas de peligro que permiten visualizar el riesgo en un área geográfica, teniendo en consideración índices de frecuencia, peligrosidad y de superficie.

$$\text{Índice de Peligro} = \text{Frecuencia} * \text{Peligrosidad} * \text{Superficie}$$

Ecuación 3: Índice de Peligrosidad (Ross *et al.*, 2004).

- Índice de frecuencia

Se define como la cantidad anual de residuos depositados en un terreno.

Depende del tipo de materia energética, masa de la carga principal y/o carga propelente, y de la proporción de residuos (la que en caso de detonación es dependiente, a su vez, de la probabilidad de que ocurra una del tipo primer o segundo orden).

En base a las estadísticas recopiladas por el Sistema de Integración de Polígonos de las Fuerzas Canadienses (CFRIS) entre el año 2010 y 2020, las que a su vez se encuentran contenidas en las Órdenes Técnicas de las Fuerzas Canadienses (CFTO), se han estimado parámetros tales como las probabilidades de falla de artefactos explosivos (M. R. Walsh *et al.*, 2010) y las proporciones de residuos de detonaciones de primer y segundo orden (M. R. Walsh *et al.*, 2010), permitiendo estimar los siguientes índices de frecuencia para TNT, NG, perclorato, RDX, HMX, PETN y 2-4-DNT (Tabla 3).



Índice	Masa de residuos por año (g)
0	0
1	Menor a 100
2	100-1.000
3	1.000-5.000
4	5.000-10.000
5	Mayor a 10.000

Tabla 4.- Índice de Frecuencia para TNT, NG, perclorato, RDX, HMX, PETN y 2-4-DNT. (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges*, n.d.)

- Índice de riesgo medioambiental

Se define como el nivel de riesgo para seres vivos, para el medioambiente, suelo y agua.

Durante estudios del CFRIS, se estimaron índices de peligrosidad para el medioambiente en base a la persistencia de los materiales energéticos individualizados en el punto precedente, así como a los parámetros de solubilidad, capacidades de adsorción en el suelo, biodegradación y fotodegradación (Tabla 4).

Peligrosidad	Criterio	Toxicidad agua potable ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Solubilidad ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Bio-degradación (aeróbico y anaeróbico) (días)	Foto-degradación (días)	Adsorción en suelo ( $1 \text{ kg}^{-1}$ )
1	Muy Bajo	-	<10	<15	<1	>100
2	Bajo	100-300	10-100	15-30	1-10	30-100
3	Moderado	30-100	100-1.000	30-0	10-60	5-30
4	Alto	10-30	1.000-10.000	>90	>60	1-5
5	Muy alto	<10	>10.000	-	limitada	<1

Tabla 5.- Índice de riesgo medioambiental (Robidoux, 2006).

En ese mismo contexto, los citados índices fueron utilizados en conjunto con parámetros de toxicidad del TNT, NG, perclorato, RDX, HMX, PETN y 2-4-DNT, generando así un índice de peligrosidad relativa por sustancia (Tabla 5), que clasifica como de mayor peligrosidad al perclorato.

ME	Toxicidad (1/1)	Persistencia				$\frac{Tox + per}{2}$	Índice Relativo
		Solubilidad (1/4)	Bio-degradación (1/4)	Foto-degradación (1/4)	Adsorción en suelo (1/4)		
TNT	5	2	2	1	3	3	Medio
RDX	5	2	5	3	4	4	Alto
HMX	3	1	4	4	3	3	Medio
PETN	1	2	5	5	1	1	Muy bajo
DNT	5	3	3	1	2	4	Alto
NG	2	4	1	2	4	2	Bajo
ClO <sub>4</sub>	5	5	5	5	5	5	Muy alto

Tabla 6.- Índice relativo de riesgo medioambiental por sustancia (Robidoux, 2006).

- Índice de superficie

Se define como la relación del nivel de riesgo con la superficie del campo de entrenamiento que es objeto de estudio. Los citados parámetros se estiman inversamente proporcionales, debido a que, a mayor superficie, menor será la concentración de residuos derivados de actividades que implican el disparo de munición y, por tanto, menor será el riesgo (Tabla 6).

Índice	Superficie (m <sup>2</sup> )
1	> 6.000.000
2	1.000.000 – 6.000.000
3	100.000 – 1.000.000
4	50.000 – 100.000
5	< 50.000

Tabla 7.- Índice de superficie del campo de entrenamiento (*Robidoux, 2006*).

Aplicando la ecuación 3 es posible determinar un índice de peligrosidad para una determinada superficie, teniendo en consideración la frecuencia y el tipo de material energético que está siendo depositado en ella.

Debido a que cada índice tiene un valor máximo de 5, el índice de peligrosidad no puede ser mayor a 125. Asimismo, y con el objeto de graficar de mejor forma los valores en un mapa de peligro, se han definido un código de colores (Tabla 7) para diferenciar aquellas zonas que necesitan ser monitoreadas en el tiempo.

Rango	Valor de Peligrosidad	Índice de Peligrosidad Global
1	25	1
26	50	2
51	75	3
76	100	4
>	100	5

Tabla 8.- Índice de peligrosidad (*Robidoux, 2006*).

Para entender de forma más clara el concepto antes señalado, se describirá el proceso llevado a cabo por CFRIS para

determinar las zonas de riesgo del Campo de Entrenamiento Canadiense “Shilo”.

En primer lugar, se utilizaron los índices de riesgo medioambiental del TNT, HMX, RDX, 2,4-DNT, NG y perclorato, para luego utilizar índices que reflejaran el peor escenario; en específico: gran cantidad de residuos depositados, índice de peligrosidad alto y un área reducida de deposiciones. Así, los valores se sumaron para obtener un valor global entre 0 y 550 (Tabla 8), que luego permitieron calcular valores relativos por cada zona en específico.

Materia Energética	Valor máximo de peligrosidad
TNT	100
RDX	100
HMX	75
2,4-DNT	100
NG	50
Perclorato	125
Total	550

Tabla 9.- Índice de peligrosidad (Robidoux, 2006).

Para el caso del perclorato, cuyo índice de riesgo medioambiental es 5), se utilizó un índice de frecuencia 5 en atención a la cantidad de residuos detectada en el lugar, y un índice de superficie 5, debido a la extensión del sector en que se realizaban actividades que involucran a la citada sustancia.

Finalmente, se elaboró un mapa de peligro (Figura 16) en el que se visualiza que, en general, el riesgo del campo de entrenamiento es “muy bajo” a “moderado”, a excepción de dos zonas ubicadas al noroeste (zona identificada como “1”), cuyo

riesgo es catalogado como “muy alto”, debido a que corresponden a puntos de impacto de granadas de mano y una zona de lanzamiento de cohetes de propulsión sólida.

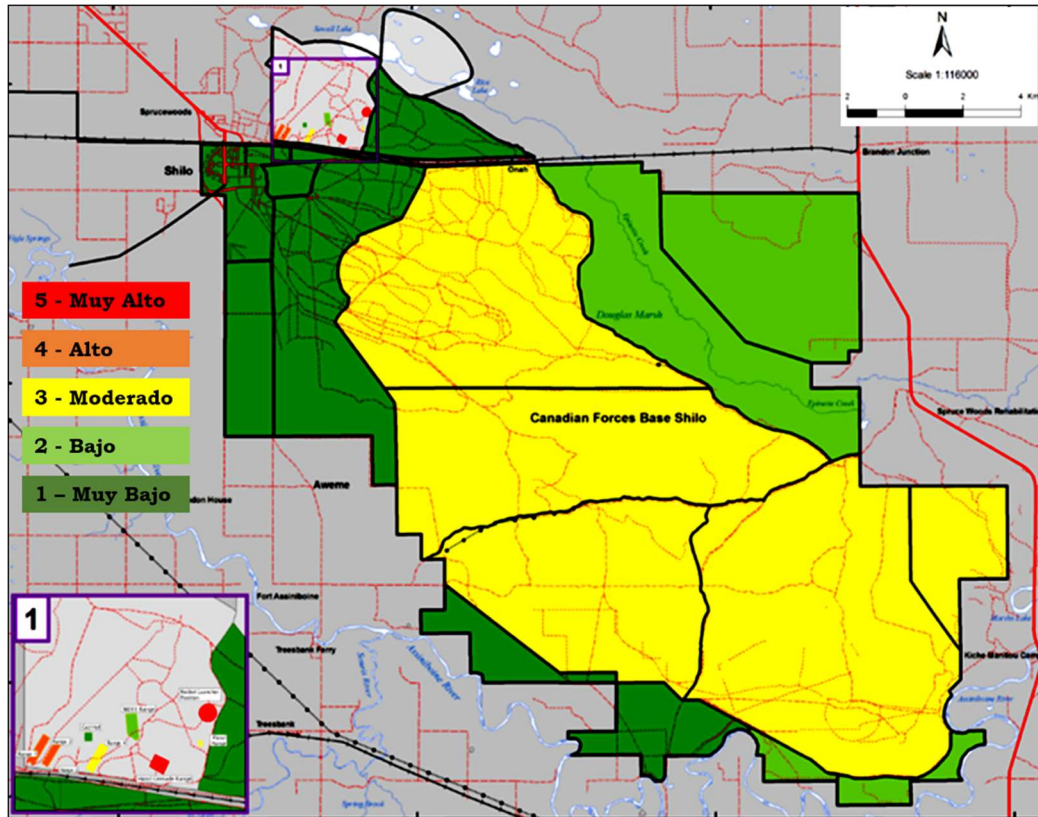


Figura 19.- Mapa de peligro del Campo de Entrenamiento Canadiense "Shilo" (*Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges, n.d.*).

## **6. METODOLOGÍAS PARA LA GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL EN EL SECTOR DEFENSA.**

Históricamente, el concepto de gestión medioambiental ha sido relacionado con prácticas y acciones que una organización debe ejecutar posterior a haber causado un daño en el ecosistema, con el propósito de remediar el citado daño y recuperar las condiciones originales del área afectada. En otras palabras, ha sido asociado a un concepto reactivo más que preventivo.

No obstante, durante las últimas décadas se ha observado que el citado concepto ha ido cambiando para llevar al sector de la industria civil a visualizar la gestión medioambiental desde una mirada más holística.

Un claro ejemplo de lo anterior yace en la publicación de instrumentos por parte de la Organización Internacional de Estandarización (ISO); específicamente de la ISO 14040:2006, que entrega lineamientos para implementar Sistemas de Gestión Medioambiental (EMS) basados en Análisis de Ciclo de Vida (LCA), que permitan no solo evaluar el riesgo medioambiental de un producto en particular, sino que de los procesos tales como: la extracción de materias primas para su manufactura, la utilización de esas materias para la producción, el uso y, finalmente, durante su eliminación.

En ese contexto, y debido a que la norma antes señalada fue concebida para el mundo civil y no para el militar, el Ministerio de Defensa del Reino Unido (UK MOD) creó un Sistema de Gestión Medioambiental Orientado a Proyectos (POEMS), integrando las ISO 14001:1996, ISO 14040:2006 y la MIL-STD-882-E, para su aplicación en el ciclo de vida de sistemas.

### **6.1. POEMS**

Tal como describe el doctor Erick Galante en su publicación “The UK Ministry of Defence Project Orientated Environmental Management System (POEMS)” (Galante et al., 2017), los procedimientos de gestión medioambiental de la metodología POEMS se encuentran definidos en función del concepto de ciclo de vida útil del UK MOD denominado CADMID (Figura 17).

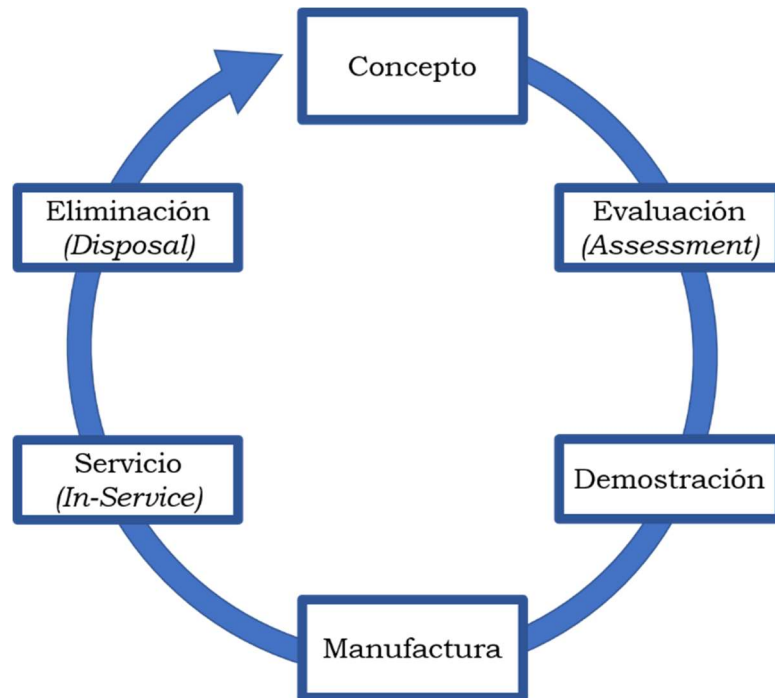


Figura 20.- Ciclo de vida definido por UK MOD - CADMID (Galante et al., 2017).

Por su parte, los procedimientos de gestión medioambiental (EMP) son los siguientes:

- Identificación de los *stakeholders* y estándares

Corresponde a la etapa de identificación de los actores potencialmente involucrados en el impacto medioambiental, además de requisitos de conformidad en base al marco legal vigente. Asimismo, contempla la

identificación de recursos, roles, responsabilidades y de un plan comunicacional para/con la autoridad competente.

- Selección y alcances

Corresponde a la definición de las causas y efectos del impacto medioambiental, además de los límites o fronteras del sistema.

- Evaluación de prioridad de impacto

Identificación preliminar del o los impactos y el daño medioambiental que estos puedan tener para la organización. Contempla la priorización de los impactos, para efectos de ejecutar planes por criticidad.

- Plan de evaluación del impacto medioambiental

Corresponde a la metodología para identificar y cuantificar la presencia de agentes contaminantes en el lugar afectado.

- Evaluación del impacto medioambiental (EIA)

Evaluación de impacto medioambiental bajo el concepto del ciclo de vida CADMID. Esto implica el estudio cuantitativo y cualitativo de los potenciales agentes contaminantes presentes en cada una de las etapas del ciclo de vida.

- Plan de gestión medioambiental



Definición de objetivos y brechas que deban ser cubiertas mediante planes de gestión medioambiental. Estos no solo deben cubrir la última etapa (eliminación), sino que deben contemplar también los procesos posteriores, tales como *upgrades* de media vida, repotenciamiento, reemplazo de componentes, entre otros.

- Controles operacionales

Desarrollo de planes de emergencia ante consecuencias del impacto medioambiental y procedimientos para llevar a cabo un control de la actividad desarrollada y/o utilización de un artefacto explosivo en particular en el tiempo.

- Revisión continua

Monitoreo y medición periódica del nivel de contaminación e impacto medioambiental, además de la evaluación del cumplimiento del marco legal medioambiental vigente. Esto implica que las organizaciones deban adaptarse a los cambios que se generan para modificar sus productos o líneas de producción para cumplir el marco legal presente.

- Auditorías

Gestión de una “no conformidad”, definición de medidas de mitigación y acciones para subsanar una situación de incumplimiento de normas.

El artículo de Galante, señalado al inicio, tuvo por objetivo aplicar POEMS de forma teórica con un caso de estudio de munición 105 mm de obús de artillería, asumiendo un escenario ficticio pero cercano a la realidad en términos de las características de un campo de entrenamiento ubicado en el Reino Unido, régimen de entrenamiento y características de la munición.

El escenario escogido corresponde a un área de 640 km<sup>2</sup> ubicado al suroeste de Inglaterra, en cuyos alrededores existen numerosos sitios arqueológicos con restos de civilizaciones antiguas, incluyendo asentamientos del Imperio romano. Desde el punto de vista geológico, el área posee capas subterráneas de piedra caliza que datan de la era cretácea.

Asimismo, el área se encuentra sobre acuíferos con capas de suelo con niveles intermedios de filtración, lo que significa que los contaminantes líquidos podrían pasar a través del suelo para alcanzar aguas subterráneas. Sin embargo, y debido a que la piedra caliza posee una conductividad hidráulica casi nula que solo se debe a grietas y fisuras, los contaminantes no serían transportados a capas inferiores.

Las aguas subterráneas son potables y son utilizadas para el abastecimiento público de sectores habitados en los que se desarrollan actividades ligadas a la agricultura.

En el área habitan numerosas especies de plantas e invertebrados que participan en los procesos de polinización.

Por su parte, el campo de entrenamiento corresponde a 10 km<sup>2</sup> ubicados al centro del área antes señalada, cerrado al público, y en donde se concentran impactos de granadas de 105 mm de

obús de artillería, además de realizarse actividades con vehículos blindados, artillería, ingenieros de combate, infantería y aeronaves.

Finalmente, las granadas de 105 mm poseen las partes mostradas en la figura 18 y las características de la tabla 9.

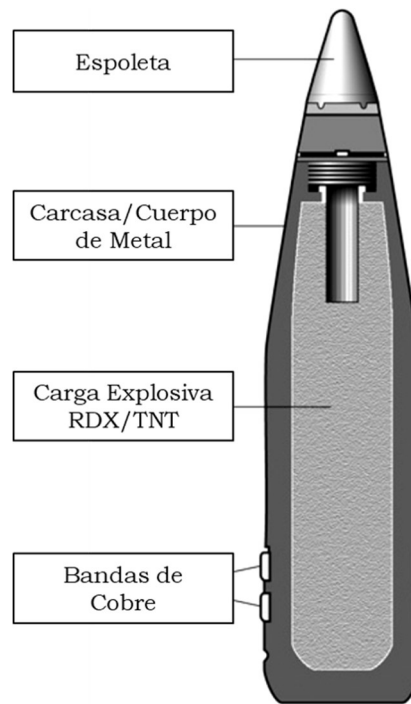


Figura 21.- Tiro de 105 mm de obús de artillería (*Galante et al., 2017*).

<b>Característica</b>	<b>Detalle</b>
Tipo Espoleta	Impacto ( <i>Point Detonation</i> )
Iniciación	Eléctrica – Azida de Plomo
Explosivo	2,5 kg TNT/RDX
Velocidad Inicial	621 ms <sup>-1</sup>
Peso	16 kg
Alcance	15,3 km
Temperatura de funcionamiento	-40°C a 50°C

Tabla 10.- Características generales tiro 105 mm de obús de artillería (*Galante et al., 2017*).

En lo que respecta al régimen de entrenamiento, las actividades se desarrollan en dos campañas anuales en las que tres grupos de 6 a 8 piezas de artillería disparan 100 tiros de 105 mm, lo que equivale entre 1.800 a 2.400 tiros por batallón. Lo anterior, proyectado a la operación de cuatro batallones, corresponde a 14.400 tiros anuales.

Para ejemplificar preliminarmente el análisis de las actividades y el impacto medioambiental, se considerarán dos etapas del CADMID (Figura 19), pero en la práctica, todas ellas deben formar parte de la metodología.

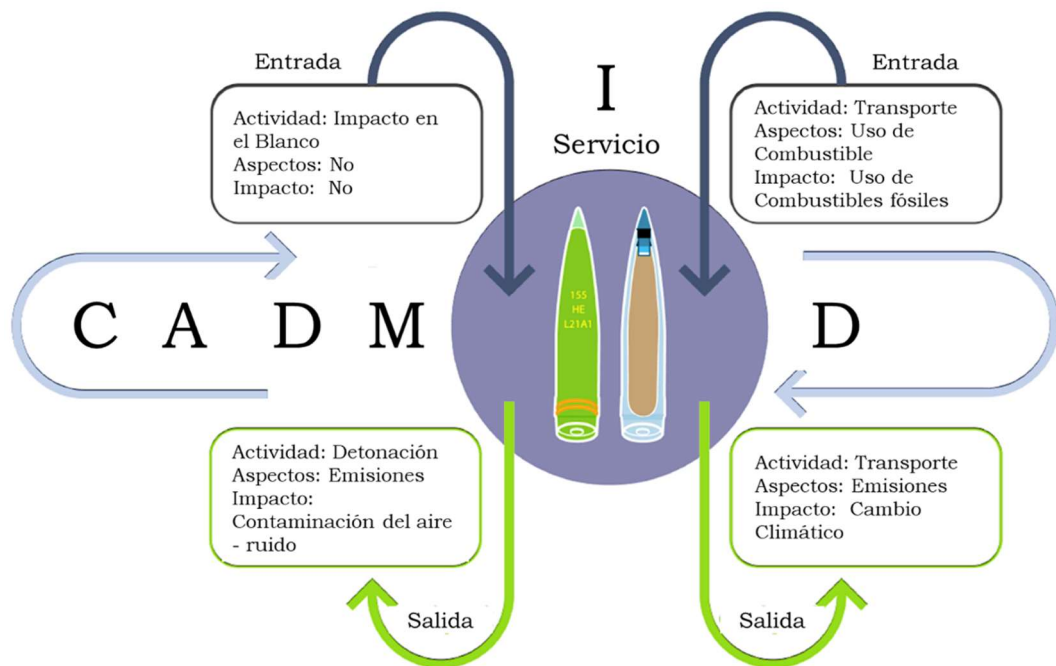


Figura 22.- Aplicación del POEMS para dos actividades durante la etapa "servicio" de munición 105 mm (*Galante et al., 2017*).

El ejemplo muestra dos actividades: transporte y utilización de la munición, las que tienen una entrada y una salida. La entrada corresponde a los requisitos o, en este caso, el combustible que debe utilizar un vehículo para realizar la actividad, y la salida al impacto medioambiental. Lo anterior se repite para el caso de la utilización, cuya entrada es el impacto de la munición en un blanco y la salida, la contaminación del aire, el terreno y el ruido.

Finalmente, la aplicación de cada uno de los pasos de corresponden a:

- Identificación de los *stakeholders* y estándares

Usuarios (seguridad, manipulación, requerimientos), equipo de planificación de POEMS, Ministerio de Defensa (estatuto que autoriza dónde y cuándo emplear munición), organización medioambiental, directores de programas, Agencia de Protección Medioambiental (monitoreo), agricultores, vecinos, arqueólogos, estatuto arqueológico que define áreas protegidas y/o utilizables, organización de control de calidad de agua/ruido/vibración. Por su parte, los aspectos legislativos involucrados que definen estándares son, por ejemplo, Act. EPA-US (1991) (agua, emisiones, suelo), Directiva Marco del Agua EU (2012), Marco regulatorio de ruido en el lugar de trabajo UK (2005), JSP418, entre otros.

- Selección y alcances

Emisiones tales como onda de choque, emisiones, efectos acumulativos (gases nocivos), contaminación

acumulativa en el suelo con metales, desechos y materias energéticas.

- Evaluación de prioridad de impacto

En la tabla 10 es posible ver un extracto de la matriz de evaluación de prioridad que involucra actividades (emisiones de las detonaciones), para posteriormente calcular la prioridad basado en la severidad (factor entre 1 y 6) y frecuencia (factor entre 1 y 6).

Aspecto (Detonación)	Receptor	Severidad	Frecuencia	Prioridad
Vapores Plomo	Agua	4	3	12
Metales Pesados	Suelo Agua	1	3	3
Ruido	Humanos	1	3	3

Tabla 11.- Matriz de prioridad de impacto medioambiental de las actividades (*Galante et al., 2017*).

- Plan de evaluación del impacto medioambiental

De acuerdo a la metodología POEMS, solo aquellos impactos con valor de prioridad sobre 12 implican la planificación de un plan. En este caso, la contaminación generada por vapores metálicos y metales pesados (principalmente plomo). No obstante, y pese a que el ruido fue evaluado con un valor menor, sería conveniente elaborar un plan de monitoreo con el propósito de mitigar los eventuales problemas de percepción por parte de la civilidad.

- Evaluación del Impacto Ambiental (EIA).

Se necesita apoyo de personal especialista para llevar a cabo estudios cuantitativos de los agentes contaminantes y, en este caso, también del ruido, con el propósito de determinar si los niveles superan los límites establecidos.

- Plan de gestión medioambiental

Definición de objetivos específicos, que sean medibles, alcanzables y verificables, para determinar el cumplimiento o no conformidad del marco legal vigente. Para el caso de estudio son el monitoreo del ruido y evaluación de una eventual relocalización del área utilizada para el entrenamiento de acuerdo a la percepción de la población civil, además de un plan de comunicación para mantener a los *stakeholders* concientizados respecto del cumplimiento de las normas y de la ejecución de los planes de gestión medioambiental.

Para el caso del plomo, monitorear la concentración en las aguas subterráneas que son utilizadas para el abastecimiento local (límite para UK corresponde a 10  $\mu\text{gL}^{-1}$ ).

- Controles operacionales

Desarrollo de procedimientos para ejecutar el o los planes de gestión medioambiental, los que deben necesariamente contemplar los estándares que permitirán medir la brecha para el cumplimiento de los

límites establecidos, o bien para confirmar su cumplimiento.

- Revisión continua

Aplicación periódica de POEMS y el reporte del cumplimiento del marco legal vigente, en función de los cambios del tipo de munición, periodicidad, lugar y/o cualquier otro aspecto que amerite la actualización del plan de gestión ambiental.

Se estima que la etapa de evaluación de la prioridad del impacto medioambiental es la más importante, por cuanto permite evaluar la continuidad del resto de los pasos de POEMS y focalizar los esfuerzos de mitigación en aquellos aspectos que lo ameriten.

Para el caso de la munición 105 mm, el valor más alto de los impactos fue 12, el que es considerado como el punto de inflexión entre un caso de prioridad mínimo y significativo, requiriendo a lo menos la proyección de la cantidad de agentes contaminantes que generaría la munición bajo análisis y la verificación de los límites de concentración vs ruido.

En ese contexto, una de las preocupaciones corresponde a la presencia de partículas de plomo en el suelo y en aguas, tanto superficiales como subterráneas, lo que fue contrastado con el cálculo de productos de la detonación de un tiro de esas características y con las características geológicas del campo de entrenamiento. Así se determinó que, pese a que el impacto fue evaluado preliminarmente como significativo, en la teoría es prácticamente despreciable.

Respecto del ruido, se estimó que la detonación de un tiro no superaría el límite establecido en UK (87 dB para población civil en



los alrededores), sin embargo, este aspecto podría ser un foco de cuestionamiento por parte los *stakeholders* en caso.

## **CONCLUSIÓN**

A través del presente artículo, se busca entregar un marco teórico que permita avanzar en la identificación preliminar del impacto medioambiental de las actividades militares en el país, o en su defecto, para sustentar con datos empíricos, la hipótesis de que la situación actual no es de cuidado; siendo innecesario tomar medidas de mitigación en el mediano y largo plazo.

Asimismo, entrega información necesaria para planificar la ejecución de estudios de suelo, aguas superficiales y subterráneas, describiendo al mismo tiempo métodos de extracción de muestras y métodos analíticos recomendados por la literatura para determinar la concentración de materias energéticas en los citados medios.

Finalmente, el artículo describe metodologías aplicadas por otros países para determinar niveles de riesgo de un campo de entrenamiento en función del grado de actividad y el tipo de material bélico utilizado, dando pie a que las futuras generaciones de Ingenieros Politécnicos Militares realicen estudios para monitorear el nivel de contaminación de los terrenos utilizados para entrenamiento, y puedan aportar a que las Fuerzas Armadas nacionales se mantengan a la vanguardia del cuidado del medioambiente en su calidad de garantes del Estado.

## REFERENCIAS

- Bagnato, L. (1986). Amsterdam-Printed in The Netherlands CHROM. In *Journal of Chromatography* (vol. 351, p. 479). Elsevier Science Publishers B.V.
- Bannon, D. I. & Williams, L. R. (2015). Wildlife Toxicity Assessment for 1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-Triazine (RDX). In *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern* (pp. 53–86). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800020-5.00004-1>
- Barron, L. & Gilchrist, E. (2014). Ion chromatography-mass spectrometry: A review of recent technologies and applications in forensic and environmental explosives analysis. In *Analytica Chimica Acta* (vol. 806, pp. 27–54). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.10.047>
- Bordeleau, G.; Martel, R.; Drouin, M.; Ampleman, G. & Thiboutot, S. (2014). Biodegradation of Nitroglycerin from Propellant Residues on Military Training Ranges. *Journal of Environmental Quality*, 43(2), 441–449. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.06.0241>
- Chemistry and Technology of Explosives – vol. 4 - Urbanski.* (n.d.).
- Clausen, J.; Robb, J.; Curry, D. & Korte, N. (2004). A case study of contaminants on military ranges: Camp Edwards, Massachusetts, USA. *Environmental Pollution*, 129 (1), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.10.002>
- Crouse, L. C. B.; Lent, E. M. & Leach, G. J. (2015). Oral toxicity of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one in rats. *International Journal of Toxicology*, 34 (1), 55–66. <https://doi.org/10.1177/1091581814567177>
- Dawidziuk, B.; Nawała, J.; Dziejczak, D.; Gordon, D. & Popiel, S. (2018). Development, validation and comparison of three methods of sample preparation used for identification and quantification of 2,4,6-trinitrotoluene and products of its degradation in sediments by GC-MS/MS. *Analytical Methods*, 10 (43), 5188–5196. <https://doi.org/10.1039/c8ay01939h>
- destefano2008.* (n.d.).
- Dontsova, K. & Arthur, J. (n.d.). *Dissolution of NTO, DNAN, and Insensitive Munitions Formulations and Their Fates in Soils Sustainable Water Footprint. In Iran: Current and Future Challenges and Efficient Pathways to Survive View project The Landscape Evolution Observatory (LEO) Project View project.* [www.erdc.usace.army.mil](http://www.erdc.usace.army.mil).

- Freeze, R. A. & Cherry, J. A. (n.d.). *Groundwater*.
- Galante, E.; Temple, T.; Ladyman, M. & Gill, P. P. (2017). The UK Ministry of Defence Project Orientated Environmental Management System (POEMS). *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 42 (1), 36–43. <https://doi.org/10.1002/prop.201600193>
- Ghosh, M.; Wang, L. & Asher, S. A. (2012). Deep-ultraviolet resonance raman excitation profiles of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, PETN, TNT, HMX, and RDX. *Applied Spectroscopy*, 66 (9), 1013–1021. <https://doi.org/10.1366/12-06626>
- Giergielewicz-Mozajska, H.; Dabrowski, L. & Namieśnik, J. (2001). Accelerated solvent extraction (ASE) in the analysis of environmental solid samples - Some aspects of theory and practice. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(3), 149–165. <https://doi.org/10.1080/20014091076712>
- Global Approaches to Environmental Management on Military Training Ranges*. (n.d.).
- Hathaway, J. E.; Rishel, J. P.; Walsh, M. E.; Walsh, M. R. & Taylor, S. (2015). Explosive particle soil surface dispersion model for detonated military munitions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(7). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4652-x>
- Hawari, J.; Monteil-Rivera, F.; Perreault, N. N.; Halasz, A.; Paquet, L.; Radovic-Hrapovic, Z.; Deschamps, S.; Thiboutot, S. & Ampleman, G. (2015). Environmental fate of 2,4-dinitroanisole (DNAN) and its reduced products. *Chemosphere*, 119, pp. 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.047>
- Hewitt, A. D. & Walsh, M. E. (2003). *On-Site Processing and Subsampling of Surface Soil Samples for the Analysis of Explosives Subject Terms Explosives Sample processing Soil Subsampling Sponsor's*.
- Holmgren, E.; Carlsson, H.; Goede, P. & Crescenzi, C. (2005). Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1099 (1–2), pp. 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.088>
- Klapötke, T. M. & Witkowski, T. G. (2016). Covalent and Ionic Insensitive High-Explosives. In *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* (vol. 41, Issue 3, pp. 470–483). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/prop.201600006>

- Krzmarzick, M. J.; Khatiwada, R.; Olivares, C. I.; Abrell, L.; Sierra-Alvarez, R.; Chorover, J. & Field, J. A. (2015). Biotransformation and degradation of the insensitive munitions compound, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, by soil bacterial communities. *Environmental Science and Technology*, 49 (9), pp. 5681–5688.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00511>
- Liu, Z.-R.; Wu, C.-Y.; Kong, Y.-H.; Yin, C.-M. & Xie, J.-J. (1989). Investigation of the thermal stability of nitroguanidine below its melting point. In *Thermochimica Acta* (vol. 146, pp. 115–123).
- López-López, M. & García-Ruiz, C. (2014). Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (vol. 54, pp. 36–44). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.10.011>
- Lotufo, G. R.; Rosen, G.; Wild, W. & Carton, G. (2013). *Summary Review of the Aquatic Toxicology of Munitions Constituents Environmental Laboratory Summary Review of the Aquatic Toxicology of Munitions Constituents*.  
[www.erd.usace.army.mil/http://acwc.sdp.sirsi.net/client/default](http://www.erd.usace.army.mil/http://acwc.sdp.sirsi.net/client/default).
- Lutonská, T.; Koblíha, Z. & Skaličan, Z. (2015). The qualitative analysis of the selected explosives using thin-layer chromatography. In *AiMT Advances in Military Technology* (vol. 10, Issue 1).  
<https://www.researchgate.net/publication/283532913>
- Lynch, J. C.; Brannon, J. M. & Delfino, J. J. (n.d.-a). *Dissolution rates of three high explosive compounds: TNT, RDX, and HMX*.  
[www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)
- Lynch, J. C.; Brannon, J. M. & Delfino, J. J. (n.d.-b). *Dissolution rates of three high explosive compounds: TNT, RDX, and HMX*.  
[www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)
- Madeira, C. L.; Speet, S. A.; Nieto, C. A.; Abrell, L.; Chorover, J.; Sierra-Alvarez, R. & Field, J. A. (2017). Sequential anaerobic-aerobic biodegradation of emerging insensitive munitions compound 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO). *Chemosphere*, 167, pp. 478–484.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.032>
- Mahbub, P. & Nesterenko, P. N. (2016). Application of photo degradation for remediation of cyclic nitramine and nitroaromatic explosives. In *RSC Advances* (vol. 6, Issue 81, pp. 77603–77621). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c6ra12565d>
- Mark, N.; Arthur, J.; Dontsova, K.; Brusseau, M.; Taylor, S. & Šimůnek, J. (2017). Column transport studies of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) in soils. *Chemosphere*, 171, pp. 427–434.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.067>

- Mirecki, J. & Weiss, C. (2006). *ERDC/EL TR-06-7; Environmental Transport and Fate Process Descriptors for Propellant Compounds*. <https://www.researchgate.net/publication/235139833>
- Morley, M. C.; Yamamoto, H.; Speitel, G. E. & Clausen, J. (2006). Dissolution kinetics of high explosives particles in a saturated sandy soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85(3–4), pp. 141–158. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.01.003>
- Mulherin, N. D.; Jenkins, T. F. & Walsh, M. E. (2005). *Stability of Nitroguanidine in Moist, Unsaturated Soils*.
- Oglanis, A. A. & Loizidou, M. D. (2017). Study of environmental management systems on defence. In *Global Journal of Environmental Science and Management* (vol. 3, Issue 1, pp. 103–120). Iran Solid Waste Association. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2017.03.01.010>
- Pennington, J. C. & Brannon, J. M. (n.d.). *Environmental fate of explosives*.
- Pourmortazavi, S. M. & Hajimirsadeghi, S. S. (2005). Application of supercritical carbon dioxide in energetic materials processes: A review. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* (vol. 44, Issue 17, pp. 6523–6533). <https://doi.org/10.1021/ie0503242>
- Protocols Manual for Water Quality Sampling in Canada*. (n.d.).
- Publicación, F. (n.d.). *Ley 18948 Ley Orgánica Constitucional de las Fuerzas Armadas Ministerio de Defensa Nacional*. [www.leychile.cl](http://www.leychile.cl)
- Racine, C. H.; Walsh, M. E.; Roebuck, B. D.; Collins, C. M.; Calkins, D.; Reitsma, L.; Buchli, P. & Goldfarb, G. (1992). White Phosphorus Poisoning of Waterfowl in an Alaskan Salt Marsh. In *Journal of Wildlife Diseases* (vol. 28, Issue 4, pp. 669–673).
- Ramsey, C. A. (2015). Considerations for sampling contaminants in agricultural soils. *Journal of AOAC International*, 98(2), pp. 309–315. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.14-268>
- Rapp-Wright, H.; McEneff, G.; Murphy, B.; Gamble, S.; Morgan, R.; Beardah, M. & Barron, L. (2017). Suspect screening and quantification of trace organic explosives in wastewater using solid phase extraction and liquid chromatography-high resolution accurate mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 329, pp. 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.008>
- Restoration, U. E. P. A. F. F. & Office, R. (2017). *Technical Fact Sheet – Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX)*.

- Richard, T. & Weidhaas, J. (2014). Biodegradation of IMX-101 explosive formulation constituents: 2,4-Dinitroanisole (DNAN), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), and nitroguanidine. *Journal of Hazardous Materials*, 280, pp. 372–379.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.019>
- Richter, B. E.; Jones, B. A.; Ezzell, J. L.; Porter, N. L.; Avdalovic, N. & Pohl, C. (1996). *Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation*.
- Robidoux P Y, Lachance B, Didillon L, Dion F O and Sunahara G I 2006 Development of ecological and human health preliminary soil quality guidelines for energetic materials to ensure training sustainability of Canadian Forces. Final Report (revised) (Report no. 45936) Ottawa, National Research Council
- Ross, M.; Martel, R.; Lefebvre, R.; Parent, M. & Savard, M. M. (2004). Assessing rock aquifer vulnerability using downward advective times from a 3D model of surficial geology: A case study from the St. Lawrence Lowlands, Canada. *Geofisica Internacional*, 43 (4), pp. 591–602.  
<https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.2004.43.4.828>
- Russell, A. L.; Seiter, J. M.; Coleman, J. G.; Winstead, B. & Bednar, A. J. (2014). Analysis of munitions constituents in IMX formulations by HPLC and HPLC-MS. *Talanta*, 128, pp. 524–530.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.013>
- Sampling and Sample Handling Working Group FDA, AAFCO, AFDO, APHL, and Industry GOODSamples: Guidance On Obtaining Defensible Samples*. (2015). <http://www.aafco.org/>
- Satcher, J. H.; Maienschein, J. L.; Pagoria, P. F.; Racoveanu, A.; Carman, M. L.; Whipple, R. E.; Reynolds, J. G.; Satcher, J. H.; Maienschein, J. L.; Pagoria, P. F.; Racoveanu, A.; Carman, M. L.; Whipple, R. E. & Reynolds, J. G. (2012). Biological Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XIII. In *Proceedings of SPIE* (vol. 8358, pp. 83580–83581).
- Seiler, M. A.; Jensen, D.; Neist, U.; Deister, U. K. & Schmitz, F. (2016). Validation data for the determination of perchlorate in water using ion chromatography with suppressed conductivity detection. *Environmental Sciences Europe*, 28(1).  
<https://doi.org/10.1186/s12302-016-0086-5>
- Spark, K. M. & Swift, R. S. (2002). Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. In *The Science of the Total Environment* (vol. 298, pp. 147–161).

- Steinmaus, C. M. (2016). Perchlorate in Water Supplies: Sources, Exposures and Health Effects. *Current Environmental Health Reports*, 3(2), pp. 136–143. <https://doi.org/10.1007/s40572-016-0087-y>
- Swartz, M. (2010). HPLC detectors: A brief review. In *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* (vol. 33, Issues 9–12, pp. 1130–1150). <https://doi.org/10.1080/10826076.2010.484356>
- Taylor, S.; Park, E.; Bullion, K. & Dontsova, K. (2015). Dissolution of three insensitive munitions formulations. *Chemosphere*, 119, pp. 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.050>
- Taylor, S.; Ringelberg, D. B.; Dontsova, K.; Daghljan, C. P.; Walsh, M. E. & Walsh, M. R. (2013). Insights into the dissolution and the three-dimensional structure of insensitive munitions formulations. *Chemosphere*, 93 (9), pp. 1782–1788. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.011>
- Temple, T.; Ladyman, M.; Mai, N.; Galante, E.; Ricamora, M.; Shirazi, R. & Coulon, F. (2018). Investigation into the environmental fate of the combined Insensitive High Explosive constituents 2,4-dinitroanisole (DNAN), 1-nitroguanidine (NQ) and nitrotriazolone (NTO) in soil. *Science of the Total Environment*, 625, pp. 1264–1271. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.264>
- Wagner, H. P.; Pepich, B. V.; Pohl, C.; Later, D.; Srinivasan, K.; Lin, R.; DeBorba, B. & Munch, D. J. (2007). Selective method for the analysis of perchlorate in drinking waters at nanogram per liter levels, using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection. *Journal of Chromatography A*, 1155 (1), pp. 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.025>
- Walsh, M. E. (2016). Analytical Methods for Detonation Residues of Insensitive Munitions. *Journal of Energetic Materials*, 34 (1), pp. 76–91. <https://doi.org/10.1080/07370652.2014.999173>
- Walsh, M. E. & Lambert, D. J. (2006). *Extraction Kinetics of Energetic Compounds from Training Range and Army Ammunition Plant Soils Platform Shaker vs. Sonic Bath Methods*.
- Walsh, M. E.; Ramsey, C. A. & Jenkins, T. F. (n.d.). *The effect of particle size reduction by grinding on subsampling variance for explosives residues in soil*. [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)
- Walsh, M. E.; Ramsey, C. A.; Taylor, S.; Hewitt, A. D.; Bjella, K. & Collins, C. M. (2007). Subsampling variance for 2,4-DNT in firing point soils. *Soil and Sediment Contamination*, 16 (5), pp. 459–472. <https://doi.org/10.1080/15320380701490259>



- Walsh, M. E.; Ramsey, C.; Walsh, M. R. & Bjella, K. (n.d.). *Collection Methods and Laboratory Processing of Samples from Donnelly Training Area Firing Points, Alaska, 2003 Control of icing View project ESTCP ER18-5105: Determination of Residual Low-Order Detonation Particle Characteristics View project*.  
<https://www.researchgate.net/publication/237548890>
- Walsh, M. E.; Walsh, M. R.; Collins, C. M. & Racine, C. H. (2014). White phosphorus contamination of an active army training range. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(6). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2001-2>
- Walsh, M. R. (2009). *ERDC/CRREL SR-09-1, User's Manual for the CRREL Multi-Increment Sampling Tool*.
- Walsh, M. R.; Walsh, M. E.; Hewitt, A. D.; Collins, C. M.; Bigl, S. R.; Gagnon, K.; Ampleman, G.; Thiboutot, S.; Poulin, I.; Brochu, S.; Marois, A.; Gagnon, A.; Gilbert, D.; Aurélie, C.; Martel, B.-G. R.; Bordeleau, G. & Bryant, J. N. (2010). *INTERIM REPORT Characterization and Fate of Gun and Rocket Propellant Residues on Testing and Training Ranges: Interim Report 2 Bering Sea Environmental LLC*.
- Walsh, M. R.; Walsh, M. E.; Ramsey, C. A.; Brochu, S.; Thiboutot, S. & Ampleman, G. (2013). Perchlorate contamination from the detonation of insensitive high-explosive rounds. *Journal of Hazardous Materials*, 262, pp. 228–233.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.045>
- Yinon, J. (1996). Trace analysis of explosives in water by gas chromatography-mass spectrometry with a temperature-programmed injector. In *Journal of Chromatography A* (vol. 742, pp. 205–209).

## GLOSARIO

FOB	Bases Adelantadas de Operación (Forward Operating Base).
UXO	Artefacto Explosivo sin detonar (Unexploded Ordnance)
SPR	Modelo de Fuente, Medio y Receptor (Source, Pathway, Receptor Model).
OB/OD	Quema/Detonación, a cielo abierto. (Open-air Burning/Detonation)
RDX	Hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina.
TNT	1,2,3-trinitrotolueno.
NC	Nitrocelulosa
NG	Nitroguanidina
IM	Munición Insensible (Insensitive Munitions).
IHE	Alto Explosivo Insensible (Insensitive High Explosive).
DNAN	2,4-dinitrotolueno.
NTO	3-nitro-1,2,4-triazol-5-uno.
HMX	octahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocino.
AP	perclorato de Amonio (Ammonium Perchlorate).
USEPA	Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency).
MIS	Muestreo de múltiple-incremento (Multi-increment sampling).
SQC	Criterio de calidad de muestra (Sample Quality Criteria).
TOS	Teoría de muestreo (Theory of Sampling).
DQO	Objetivos de calidad de datos (Data Quality Objectives).
DU	Unidad de decisión (Decision Unit).
CoCs	Concentración de cuidado (Concentration of Concern).
CH	Heterogeneidad composicional (Compositional Heterogeneity).
DH	Heterogeneidad distribucional (Distributional Heterogeneity).
FSE	Error Fundamental de Muestreo (Fundamental Sampling Error).
GSE	Error de Agrupación y Segregación (Grouping and Segregation Error).

MEs	Errores de Materialización (Materialization Errors).
CRREL	Laboratorio de Investigación e Ingeniería de las Regiones Frías del Ejército de Estados Unidos (US Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory).
DRDC	Grupo de Investigación y Desarrollo de Defensa Canadiense (Defense Research and Development Canada).
HPLC-UV	Cromatografía de Alta Resolución con detector Ultravioleta.
GC	Cromatografía de Gases (Gas Chromatography).
ECD	Detector de Captura de Electrones (Electron Capture Detector).
ASTM	Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (American Society for Testing and Materials).
PVC	Policloruro de vinilo.
ORP	Potencial de óxido-reducción (Oxydo-reduction potential).
TOC	Carbono Orgánico Total (Total Organic Carbon).
DAT	Tiempo de Advención Descendente (Downward Advective Time).
CFRIS	Sistema de Integración de Poligonos de las Fuerzas Canadienses (Canadian Force Range Integration System).
CFTO	Órdenes Técnicas de las Fuerzas Canadienses (Canadian Forces Technical Orders).
ISO	Organización Internacional de Normalización (International Organization for Standardization).
EMS	Sistemas de Gestión Medioambiental (Environmental Management Systems).
LCA	Análisis de Ciclo de Vida (Life Cycle Analysis).
UK MOD	Ministerio de Defensa del Reino Unido (United Kingdom Ministry of Defence).
POEMS	Sistema de Gestión Ambiental Orientada a Proyectos (Project Oriented Environmental Management System).
EMP	Procedimientos de Gestión Medioambiental (Environmental Management Procedures).
CADMID	Ciclo de vida definido por UK MOD – Concepto, Evaluación, Demostración, Servicio, Eliminación (Concept, Assessment, Demonstration, In-Service, Disposal).
EIA	Evaluación de Impacto Ambiental.

SE	Extracción Soxhlet.
ASE	Extracción acelerada con solventes.
SPE	Extracción en fase sólida.
SMPE	Microextracción en fase sólida.
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución.
MAE	Extracciones asistidas por microondas.
UAE	Extracciones asistidas por ultrasonidos.
SFE	Extracción con fluidos supercríticos.
IMS	Espectrometría de movilidad iónica.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier.
IR	Espectroscopia infrarroja.
MS	Espectrometría de masa.
EI	Ionización electrónica.
CI	Ionización Química.
API	Ionización a Presión Atmosférica.
LC	Cromatografía Líquida
TLC	Cromatografía en Capa Fina.
RP-HPLC	HPLC de Fase Inversa.
UPLC	Cromatografía Líquida de Rendimiento Ultra Alto.
IC	Cromatografía de Intercambio Iónico.

La colección de ensayos ACAPOMIL tiene por objeto poner a disposición de los oficiales de Ejército y del público del área de las ciencias, textos que signifiquen un aporte a la discusión académica en temas de ciencia y tecnología para la defensa.

Se espera llenar un vacío en la cultura profesional de todos los interesados en la discusión y reflexión sobre estas materias que representan un gran desafío.

#### **Otros Títulos de la Colección:**

1. De Fantasmas y de Máquinas
2. Explosivos, Propelentes y Pirotecnia
3. Guerra Electrónica
4. SeriousGames, una alternativa para la capacitación y entrenamiento en la toma de decisiones
5. De Ciberseguridad a Ciberguerra
6. Libro Introductorio a Radares
7. Información Geoespacial: pieza fundamental en la ingeniería militar y planificación
8. Ejército Virtual: desafíos de tecnología de simulación desde el Ejército de Chile
9. Herramientas Básicas para la Función Mantenimiento: la gestión de la logística militar integrada
10. Monitoreo de la Condición Estructural

El presente ensayo N°11, Explosivos y Medioambiente, editado por el Fondo Editorial de este Instituto, fue escrito por el Teniente Primero Hugo Fuentealba Quiroz y la Licenciada en Química con mención en Medio Ambiente y Química Ambiental, María Angélica Muñoz Morales.

La idea principal de los autores fue presentar un marco teórico en la identificación preliminar del impacto ambiental de las actividades militares en el país, otorgando la información necesaria para planificar la ejecución de estudios de suelo, aguas superficiales y subterráneas, describiendo al mismo tiempo métodos de extracción de muestras y métodos analíticos, sugeridos por la literatura, para la determinación de concentración de materias energéticas.

Queda en manifiesto que, la descripción de las metodologías aplicadas por otros países permite establecer niveles de riesgo de un campo de entrenamiento en función del grado de actividad y el tipo de material bélico utilizado.

Finalmente, la intención de este ensayo es despertar la curiosidad a las futuras generaciones de Ingenieros Politécnicos Militares a realizar estudios para monitorear el nivel de contaminación de los terrenos utilizados para entrenamiento y que puedan aportar en el cuidado del medioambiente en su calidad de garantes del Estado.

