

## NANOTECNOLOGÍA APLICADA A LA MITIGACIÓN DE METALES PESADOS EN COLAS DE MINERÍA

Gerardo Daniel López, UTN, Facultad Regional Santa Fe, [gerardo.lopez@nanotek.ws](mailto:gerardo.lopez@nanotek.ws)

Sonia Mancini, Nanotek S.A., [soniamancini79@yahoo.com.ar](mailto:soniamancini79@yahoo.com.ar)

Susana Graciela Gervasio, INTEC, [sgervasio@santafe-conicet.gov.ar](mailto:sgervasio@santafe-conicet.gov.ar)

**Resumen**— El Decreto 5980 de la Provincia de Jujuy, fija en su Anexo IV los valores guía para protección de vida acuática en agua dulce superficial. Esta normativa, que debe ser cumplimentada por las mineras de la región, establece límites más estrictos que los habituales para metales como plomo y zinc. Dichos valores no se pueden alcanzar con tecnologías convencionales de tratamiento de aguas de cola, por lo que fue necesario desarrollar una tecnología apropiada, empleando nanopartículas de base hierro para lograr el objetivo. Se presentan los resultados del estudio experimental a escala banco sobre muestras reales, implementado para verificar la viabilidad de esta nanotecnología en cuanto al abatimiento de plomo remanente en fase acuosa hasta  $<1 \mu\text{g/l}$ , de zinc hasta  $<30 \mu\text{g/l}$  y simultáneamente destruir contaminantes orgánicos provenientes de la etapa de producción. La secuencia operativa ajustada permitió alcanzar los valores fijados para ambos metales y además disminuir la DQO a  $<20 \text{ mg/l}$ , el metilisobutilcarbinol a  $<0,2 \text{ mg/l}$  y la dureza del efluente a  $<300 \text{ mg/l}$ .

**Palabras clave**— nanotecnología, remediación, colas de minería.

### 1. Introducción

El rol de la nanotecnología es cada vez más evidente en todas las áreas de actividad humana, incluyendo el ámbito de la prevención y remediación de impactos ambientales negativos. El desarrollo de innovaciones en esta área va desde el diseño de nanosensores para la detección temprana de potenciales problemas hasta la remediación de sitios contaminados. Esta última área es la que ha mostrado el mayor crecimiento en años recientes, con aplicaciones que han salido del laboratorio para implementarse en el terreno. La más exitosa de las nanopartículas usadas con este propósito hasta el momento (y que ya ha alcanzado madurez comercial) es el nanohierro en diversas formas: nanohierro cerivalente ( $\text{nanoFe}^{\circ}$ ), nanohierro núcleo-cáscara (*core – shell*), suspensiones y emulsiones de nanohierro y similares. Ya hace más de una década, un estudio encargado por la U.S. Environmental Protection Agency [1] había detectado más de quince ensayos de remediación a escala de campo que involucraban nanopartículas de hierro, además de numerosos estudios a nivel de investigación y desarrollo para tratamiento de aguas de desechos y sitios contaminados.

Desde un punto de vista práctico, las aplicaciones maduras de nanohierro en remediación ambiental se pueden clasificar en tres grandes tipos [2]: el empleo del

nanomaterial como reactivo [3], su uso como catalizador [4] y el aprovechamiento de otras características, como su carácter paramagnético [5].

La utilización como reactivo de nanopartículas metálicas, como el hierro cerovalente, ha focalizado la atención de la comunidad académica por su potencial para el tratamiento de un rango considerable de contaminantes en suelos, aguas de desecho y napas contaminadas. Este material ha sido utilizado para mitigar diversos tipos de contaminantes, incluyendo algunos compuestos recalcitrantes a las remediaciones biológicas, como los hidrocarburos clorados, los compuestos aromáticos nitrados, los bifenilos policlorados, los pesticidas, e inclusive metales pesados como el uranio [6] y metaloides tóxicos como el arsénico [7,8].

Sobre la base conceptual descripta y referenciada, hemos adquirido experiencia en el desarrollo de tecnologías de nueva generación para la remediación ambiental, con soluciones innovadoras, eficientes técnicamente y competitivas económicamente, para mitigación de impactos ambientales negativos cuya complejidad inhibe la aplicación de tecnologías convencionales. En dicho contexto se enmarca el caso descripto en este trabajo, que presenta los resultados del tratamiento químico de efluentes denominados aguas de cola, provenientes de la una explotación minera situada en la provincia de Jujuy.

El objetivo general del trabajo fue el de evaluar a escala banco la viabilidad de implementar una adaptación del proceso de remediación nanocatalizada (nanocatox) [9], para el tratamiento de este efluente acuoso, el cual contiene una diversidad de metales en proporciones variables. El Decreto 5980 de la Provincia de Jujuy fija, en su Anexo IV, los valores guía para protección de vida acuática en agua dulce superficial. Esta normativa, que debe ser cumplimentada por las mineras de la región, establece límites más estrictos que los internacionales para metales como plomo y zinc. Dichos valores no se pueden alcanzar con tecnologías convencionales de tratamiento, por lo que se configura un nicho de oportunidad para la nanotecnología. De esta manera, el objetivo técnico específico planteado fue abatir los contenidos de plomo a niveles inferiores a  $1\mu\text{g/l}$  y los de zinc a  $30\mu\text{g/l}$ . Adicionalmente se procuró minimizar los contenidos residuales de los siguientes compuestos orgánicos específicos utilizados en el tratamiento del mineral: metil isobutil carbinol (MIBC), isobutil xantato de sodio e isopropil xantato de sodio.

Es importante resaltar que el valor objetivo de  $1\mu\text{g/l}$  para el plomo es exigente no solo a nivel de Argentina, que fija en general valores máximos admisibles de  $50\mu\text{g/l}$  para agua potable, sino también a nivel internacional. Los más estrictos a nivel mundial son los canadienses que establecen un valor máximo de  $10\mu\text{g/l}$ . La Environmental Protection Agency (USA) recomienda  $15\mu\text{g/l}$ , la Comunidad Económica Europea  $50\mu\text{g/l}$ , la Food and Drugs Administration (USA) recomienda (no regula)  $5\mu\text{g/l}$  y Japón  $50\mu\text{g/l}$ . En particular, como muestra control para este trabajo se analizó el valor de plomo en el agua potable de la ciudad de Santa Fe, obteniendo un valor de  $4\mu\text{g/l}$ . La mención de todos estos ejemplos se hace a los efectos de entender por qué las técnicas de tratamiento convencionales de aguas de cola no consiguen alcanzar valores tan bajos de plomo total: las normativas que se aplican en muchos lugares, especialmente en el primer mundo, no son tan exigentes y por lo tanto no ha resultado necesario desarrollar tecnologías tan sofisticadas.

## 2. Materiales y Métodos

La muestra ensayada consiste en un líquido transparente y sin material en suspensión que resulte visible a ojo desnudo. La misma proviene de una corriente de desecho con condiciones de pH variable desde neutro a levemente alcalino y caudales entre 50 y 100 m<sup>3</sup>/hora. La caracterización general de esta agua de cola presenta variaciones a lo largo del tiempo, relacionadas con las actividades de producción minera. La tabla 1 presenta información referida a los controles analíticos de los parámetros relevantes bajo la forma de rangos y promedios de valores registrados a lo largo de un año calendario.

Tabla 1. Datos analíticos históricos de aguas de colas (12 meses corridos).

Parámetro	Unidad	máximo	mínimo	promedio
pH		10	7,0	8,2
Zinc	mg/l	7,25	<0,02	0,873
Plomo	mg/l	2,44	0,041	0,391

Fuente: elaboración propia

La muestra fue recibida en fracciones de un litro cada una, las que se homogeneizaron para obtener las submuestras empleadas en las diferentes series experimentales. Estos ensayos incluyeron experiencias iniciales a escala laboratorio (100 a 300 ml) para fijar algunos parámetros operativos básicos, así como experiencias posteriores en dispositivos a escala banco (muestras de 2.000 ml en reactores agitados con capacidad nominal de 3 litros). Para cada condición operativa del plan de experiencias diseñado se realizaron réplicas para garantizar la validez estadística de los resultados obtenidos.

Los valores de partida de demanda química de oxígeno (DQO) y metales para los tratamientos ensayados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Valores iniciales de la muestra ensayada.

Parámetro	Unidad	Método	valor
DQO	mg/l	SM 5220 D	20
Zinc	µg/l	EPA 3010/7950	30
Plomo	µg/l	EPA 3010/7420	3

Fuente: elaboración propia

A efectos de fundamentar las conclusiones de este estudio, se describen a continuación sólo las experiencias más relevantes desde el punto de vista del logro de los objetivos fijados.

### 2.1. Serie experimental 1

Esta serie fue llevada a cabo sin acondicionamiento del pH inicial de la muestra recibida. La tabla 3 resume las principales condiciones experimentales de inicio, así como los insumos utilizados.

Tabla 3. Datos iniciales serie 1.

Parámetro	Unidad	valor
Temperatura de reacción	°C	50
pH inicial		9,8
Hidróxido de sodio	mg	32,16
Carbonato de sodio	mg	42,64
nanoFe <sup>+</sup>	mg	19,86
Peróxido de hidrógeno	mg	0,25
Sólidos totales	mg	94,66

Fuente: elaboración propia

Por calentamiento lento, se lleva la muestra a 50°C y se agregan el hidróxido de sodio y el carbonato. Luego de esta dosificación, el pH llega a 10,09. No se observa la formación de sedimento. Se extrae una fracción de la muestra semitratada para ensayar el efecto de un tratamiento adicional con sulfuro de sodio al 1,63% (serie 1.A). El volumen restante se utiliza para continuar la secuencia operativa, mediante la dosificación de nanoFe<sup>o</sup>. Previo a ello, se agita fuertemente durante 15 minutos y se extrae una muestra a la cual se le realiza análisis de DQO, resultando un valor de 20 mg/l.

La fracción sometida a la secuencia adicional de dosificación de sulfuro de sodio, fuerte agitación durante 15 minutos con descenso de pH hasta 8,67, tampoco evidencia la aparición de fases sólidas ni sedimento. Se toma una muestra del efluente parcialmente tratado según la secuencia 1.A para evaluar las variaciones composicionales y el resultado para el DQO se mantiene en 20 mg/l.

Se continúa con la secuencia 1, dosificando nanoFe<sup>o</sup>, verificando la aparición del tono naranja en la muestra tratada y una variación del pH hasta el valor 9,93. Se agita fuertemente durante 15 minutos y se extrae una muestra a la cual se le realizan análisis mostrando un incremento de DQO hasta 40 mg/l.

La secuencia 1 continúa con la dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con lo cual el pH llega a 9,71. Luego de 15 minutos de agitación se extrae una muestra intermedia que presenta un aumento de la DQO hasta 60 mg/l.

Se prosigue agitando la muestra en tratamiento, hasta la finalización de la secuencia, fase en la cual se obtienen los resultados que se detallan en la tabla 4.

El aspecto final de la muestra sometida a este tratamiento es el de un líquido sobrenadante limpio y un sedimento color naranja que se seca para pesada final. Esta tiene por objeto verificar que se ha extraído efectivamente material de la masa tratada, lo que se comprueba por diferencia de peso entre el sedimento final y los sólidos totales agregados como reactivos. El resultado de esta verificación es que se ha retirado de la muestra inicial un total de 4 mg de material, masa dentro de la cual se encuentran comprendidos el plomo

y el zinc, pero también otros metales presentes, así como los derivados precipitables y/o floculables obtenidos por reacciones con los demás compuestos que se encontraban en el agua de colas inicial.

Tabla 4. Datos finales de la serie 1.

Parámetro	Unidad	Método	valor
DQO	mg/l	SM 5220 D	60
Zinc	µg/l	EPA 3010/7950	30
Plomo	µg/l	EPA 3010/7420	1
MIBC	mg/l	EPA 5021A/8015 D	<0,2
Dureza	mg/l	SM 2340 -B	349

Fuente: elaboración propia

Durante la fase nanocatox propiamente dicha (es decir, posteriormente a la dosificación alcalina inicial) actúan conjuntamente una fracción del nanohierro total dosificado (en su función como catalizador) y el peróxido para disminuir la fracción de DQO debida a compuestos orgánicos. Esta acción se infiere experimentalmente a partir de la disminución del pH. Como el valor inicial de materia orgánica es muy pequeño, esta variación de pH no es tan significativa como en el caso de efluentes de otras industrias (pastas celulósicas, por ejemplo), pero igualmente se verifica, indicando la efectividad del proceso.

## 2.2. Serie experimental 2

Esta serie fue llevada a cabo incrementando el pH inicial de la muestra recibida hasta un valor cercano a 10. Las condiciones experimentales, así como los insumos utilizados son los mismos para todos los parámetros, excepto el pH inicial que se lleva a un valor de 9,98.

La secuencia operativa es similar a la descrita detalladamente en el apartado 2.1. Los valores alcanzados al finalizar el tratamiento de esta serie experimental se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Datos finales de la serie 2.

Parámetro	Unidad	Método	valor
DQO	mg/l	SM 5220 D	100
Zinc	µg/l	EPA 3010/7950	40
Plomo	µg/l	EPA 3010/7420	1
MIBC	mg/l	EPA 5021A/8015 D	<0,2
Dureza	mg/l	SM 2340 -B	338

Fuente: elaboración propia

El aspecto final de la muestra sometida a este tratamiento es el de un líquido sobrenadante limpio y un sedimento color naranja que se seca para pesada final, como ya fuera explicado en la descripción de la serie precedente.

En este caso se verifica que se ha retirado de la muestra inicial un total de 0,54 mg de material, valor significativamente inferior al de la serie 1, pero que podría explicar porque se tiene una mayor cantidad de Zn remanente (y posiblemente, por similitud de comportamiento, también de otros metales presentes).

### **2.3. Serie experimental 3**

Esta serie fue llevada a cabo incrementando el pH inicial de la muestra recibida hasta un valor cercano a 10,5. Las condiciones experimentales, así como los insumos utilizados son los mismos para todos los parámetros, excepto el pH inicial que alcanza un valor de 10,47.

Se repiten las mismas secuencias operativas que en las series anteriores, ya que lo que se busca es acotar y aislar en lo posible el efecto del parámetro pH, que en los ensayos preliminares a pequeña escala había sido el de influencia más significativa.

Los valores alcanzados al finalizar el tratamiento de esta serie experimental se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Datos finales de la serie 3.

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Método</b>	<b>valor</b>
DQO	mg/l	SM 5220 D	20
Zinc	µg/l	EPA 3010/7950	<20
Plomo	µg/l	EPA 3010/7420	1
MIBC	mg/l	EPA 5021A/8015 D	<0,2
Dureza	mg/l	SM 2340 -B	296

Fuente: elaboración propia

El aspecto final de la muestra sometida a este tratamiento es el de un líquido sobrenadante limpio y un sedimento color naranja que se seca para pesada final, como ya fuera explicado en la descripción de las serie precedentes. En este caso se verifica que se ha retirado de la muestra inicial un total de 1,34 mg de material, valor mayor que el de la serie 2 y menor que el de la serie 1. Dado que sin embargo los valores son adecuados (el plomo alcanza el nivel deseado y el zinc se encuentra por debajo del límite de detección) se infiere que esta alternativa resulta una opción para remover selectivamente dichos metales, que son el objeto fundamental del tratamiento buscado.

### **3. Resultados y Discusión**

Las primeras experiencias a escala laboratorio, no detalladas en el trabajo, permitieron definir a grandes rasgos la estrategia de tratamiento, así como descartar algunas opciones de procesamiento de efluentes empleadas en empresas mineras de diferente tipo. De esta manera, se dejaron de lado las tecnologías de precipitación cáustica convencional y sus variantes (caliza,  $\text{Ca(OH)}_2$ , etc.), ya que las mismas no nos

permitieron llegar (en las condiciones ensayadas) a los valores de abatimiento de metales que requiere la reglamentación aplicable.

También se ensayaron a escala laboratorio otras variaciones de nanocatox que hemos utilizado para otro tipo de industria que busca abatir el contenido de metales pesados (cromo y níquel en efluentes de galvanoplastia). Sin embargo esta opción tampoco dio resultados satisfactorios con las aguas de cola, por lo que también se descartaron las variantes que emplean compuestos reductores (bisulfito, borohidruro, etc.).

Finalmente, la secuencia operativa que dio mejores resultados a escala laboratorio fue replicada a escala banco, resultando en las series experimentales informadas en la sección 2. Es sobre la base de esta información que estamos en condiciones de sustentar la viabilidad de la técnica desarrollada para conseguir los requisitos de máximo nivel de exigencia respecto del abatimiento de plomo y zinc y ajustar conceptualmente una serie de parámetros operativos importantes para pasar a la fase de diseño del proceso de tratamiento a escala industrial.

Se mencionan seguidamente los principales hallazgos empíricos de la aplicación de la tecnología nanocatox en escala laboratorio / banco al efluente analizado.

► El agregado de nanoFe<sup>0</sup> es un factor crítico para conseguir el máximo abatimiento de metales, tal como se comprueba por la diferencia entre los valores finales obtenidos en las alternativas experimentales de cada serie en las cuales en lugar de este nanocompuesto se dosificó el sulfuro de sodio.

► La secuencia operativa debe respetarse en cuanto al orden de dosificación y el tiempo de residencia de cada etapa, de manera especial en el lapso en que se permite la acción reactiva de nanoFe<sup>0</sup> con los metales, previo a que el remanente del nanometal comience a cumplir su función catalítica a partir de la dosificación de peróxido de hidrógeno.

► Las variaciones de DQO verificadas por extracción de muestras intermedias en cada fase experimental, se deben a los compuestos inorgánicos empleados como reactivos (por su reactividad intrínseca, por ejemplo, el nanoFe<sup>0</sup> es ávido de oxígeno).

► La eficiencia de nanocatox en la destrucción de compuestos orgánicos presentes en las aguas de cola, se evidencia por la disminución del pH hasta alcanzar un valor de equilibrio que se verifica en la última fase de cada serie experimental. En efecto, esta variación de pH ha sido reiteradamente asociada a la formación de ácidos orgánicos como una de las etapas secuenciales intermedias en la oxidación progresiva de moléculas orgánicas. De hecho, el control del pH es una de las estrategias básicas que establecemos para el seguimiento de la evolución del proceso nanocatox a escala industrial.

► Complementariamente, la eficiencia mencionada respecto del abatimiento de DQO debida a compuestos orgánicos, se refleja en valores por debajo del límite de detección para el MIBC.

► El ajuste de pH en las distas fases de la secuencia operativa es el parámetro más significativo para garantizar la eficacia del proceso en relación con los objetivos de mitigación buscados.

► Se han determinado las proporciones adecuadas de insumos, nanocompuesto y reactivo oxidante para optimizar la eficiencia del tratamiento. En este sentido, la

evidencia empírica nos orienta hacia las condiciones de trabajo detalladas en la serie experimental 3, en la cual se consiguen los mejores resultados. En efecto, si bien en otras series también se alcanza el objetivo de bajar el tenor de plomo hasta  $1\mu\text{g/l}$ , en la serie 3, además, se logran los valores mínimo tanto para el Zn remanente, como para los parámetros DQO, MIBC y dureza total.

► Se dispone de información básica para definir aspectos del proceso a escala industrial, como temperatura, variación de parámetros mensurables, tiempos de reacción, etc.

#### **4. Conclusiones y recomendaciones**

La adaptación ensayada a escala banco de tecnología nanocatox es aplicable al efluente analizado, lográndose una efectiva descontaminación del mismo respecto de los metales y compuestos de interés que se han fijado como objetivo en consonancia con la legislación local aplicable.

El requerimiento de insumos principales para el tratamiento de las aguas de cola es variable ya que depende, en relación directa, de las variaciones composicionales evidenciadas por los análisis suministrados por el comitente y de las fluctuaciones de caudal. Sin embargo los ensayos realizados a escala banco brindan información cuantitativa adecuada como para hacer una estimación sustentada en la composición promedio (basada por ejemplo en los datos de tabla 1) y suponiendo un caudal dado, como el máximo del rango informado por la empresa minera, de  $100\text{ m}^3/\text{hora}$ .

Desde el punto de vista de implementación del proceso a escala industrial, se menciona que es factible controlar la eficiencia del proceso de descontaminación mediante instrumental de campo, sencillo y robusto, para determinar los principales parámetros operativos, incluyendo temperatura, pH y potencial de óxido-reducción (ORP).

Sobre la base de estos resultados de validación positiva de la tecnología nanocatox, se recomienda pasar a la fase siguiente para implementación del proceso, que consiste en el diseño de la ingeniería básica del proceso; la definición de equipamiento necesario (tipos, capacidades o volúmenes, consumos y potencia, etc.) y el cálculo de costos incluyendo, además de insumos, los demás gastos operativos y financieros (logística, mano de obra, amortización de instalaciones, etc.).

#### **5. Referencias**

- [1] WATLINGTON, K. (2005), *Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment*, USEPA, Washington, USA.
- [2] LÓPEZ, G. D. (2018). Nanoiron for Site Remediation: Bench Scale Assessment and Field Applications. In LITTER, M., QUICI, N. Y MEICHTRY, M. (Ed.) *Iron nanomaterials for water and soil treatment*, Pan Stanford Publishing. p. 149 – 176.
- [3] LÓPEZ, G. D. (2014). Nanohierro cerivalente para remediación in situ de compuestos organoclorados recalcitrantes. *Anales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA*, eBook UNL, Santa Fe.
- [4] LÓPEZ, G.D., PAGANO, G.; TOBÍAS, H. (2007). Remediación nanocatalizada de suelos con hidrocarburos. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Buenos Aires, n. 93, p. 39-50

- [5] GODDIO M. F. Y LÓPEZ G. D. (2018). Enhanced settling of mature fine tailings (MFT) by paramagnetic nanofluids based on nanoiron. *Materia*; v. 23, n. 2, p. 15-22
- [6] LÓPEZ G. D., SENN A.M., CRESPI J., QUICI N., LITTER M.I. (2017). Iron based nanoparticles for mitigation of environmental liabilities due to uranium mining. *17° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM*. Copiapó, Chile
- [7] MORGADA, M.; LEVY, I.; SALOMONE, V.; FARÍAS, S.; LÓPEZ, G. D.; LITTER, M. (2009). Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids. *Catalysis Today*, Elsevier; v. 143, n. 3-4, p. 261-268.
- [8] LÓPEZ, G. D. y GERVASIO, S. G. (2017). Mitigation of Giant Mine environmental liabilities by a process based on nanoiron: proof of concept. *17° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM*. Copiapó, Chile
- [9] LÓPEZ, G. D. (2017). Nanotecnología aplicada a remediación ambiental: cuatro estudios de caso. *Anales AA2017*. Ed. SACyTA, Buenos Aires, p. 489-494