



CRHIAM

CENTRO DE RECURSOS HÍDRICOS PARA LA AGRICULTURA Y LA MINERÍA

ANID/FONDAP/15130015

ANID/FONDAP/1523A0001

NANOPARTÍCULAS: APLICACIONES EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS Y EN LOS PROCESOS DE CONCENTRACIÓN DE MINERALES POR FLOTACIÓN

Darwin Estrada / Lina Uribe / Olga Rubilar / Manuel Carmona / Leopoldo Gutiérrez



Universidad de Concepción

Serie Comunicacional CRHIAM

SERIE COMUNICACIONAL CRHIAM

Versión impresa ISSN 0718-6460

Versión en línea ISSN 0719-3009

Directora:

Gladys Vidal Sáez

Comité editorial:

Sujey Hormazábal Méndez

María Belén Bascur Ruiz

Serie:

Nanopartículas: aplicaciones en el tratamiento de aguas
y en los procesos de concentración de minerales por flotación.

Darwin Estrada, Lina Uribe, Olga Rubilar,

Manuel Carmona y Leopoldo Gutiérrez.

Enero 2024.

Agradecimientos:

Centro de Recursos Hídricos
para la Agricultura y la Minería
(CRHIAM)

ANID/FONDAP/15130015

ANID/FONDAP/1523A0001

Victoria 1295, Barrio Universitario,

Concepción, Chile

Teléfono +56-41-2661570

www.crhiam.cl



Universidad de Concepción

NANOPARTÍCULAS: APLICACIONES EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS Y EN LOS PROCESOS DE CONCENTRACIÓN DE MINERALES POR FLOTACIÓN

Darwin Estrada / Lina Uribe / Olga Rubilar / Manuel Carmona / Leopoldo Gutiérrez



SERIE COMUNICACIONAL CRHIAM

PRESENTACIÓN

El Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y la Minería -Centro Fondap CRHIAM- está trabajando en el tema de "Seguridad Hídrica", entendida como la "capacidad de una población para resguardar el acceso sostenible a cantidades adecuadas de agua de calidad aceptable para el sustento, bienestar y desarrollo socioeconómico sostenibles; para asegurar la protección contra la contaminación transmitida por el agua y los desastres relacionados con ella, y para preservar los ecosistemas, en un clima de paz y estabilidad política" (ONU- Agua, 2013).

La "Serie Comunicacional CRHIAM" tiene como objetivo potenciar temas desde una mirada interdisciplinaria, con la finalidad de difundirlos a los tomadores de decisiones públicos, privados y a la comunidad general. Estos textos surgen como un espacio de colaboración colectiva entre diversos investigadores ligados al CRHIAM como un medio para informar y transmitir las evidencias de la investigación relacionada a la gestión del recurso hídrico.

Con palabras sencillas, esta serie busca ser un relato entendible por todos y todas, en el que se exponen los estudios, conocimientos y experiencias más recientes para aportar a la seguridad hídrica de los ecosistemas, comunidades y sectores productivos. Agradecemos el esfuerzo realizado por nuestras y nuestros investigadores, quienes han trabajado de forma mancomunada y han puesto al servicio de la comunidad sus investigaciones para aportar de forma activa en la búsqueda de soluciones para contribuir a la generación de una política hídrica acorde a las necesidades del país.

Dra. Gladys Vidal
Directora de CRHIAM

DATOS DE INVESTIGADORES



Darwin Estrada Sánchez

Ingeniero Químico Industrial.
Doctor en Ingeniería Metalúrgica,
Universidad de Concepción.
Investigador Postdoctoral CRHIAM.



Lina Uribe Vélez

Ingeniera de Materiales.
Doctora en Ingeniería Metalúrgica,
Universidad de Concepción.
Profesora Asociada del Departamento de Ingeniería
de Minas, Universidad de Talca.
Investigadora Asociada CRHIAM.



Olga Rubilar

Doctora en Ciencias de Recursos Naturales,
Universidad de La Frontera.
Profesora Asociado del Departamento Ingeniería Química,
Universidad de La Frontera.
Investigadora Asociada CRHIAM.



Manuel Carmona Franco

Universidad de Castilla La Mancha.
Catedrático de Universidad: Escuela Ingeniería
Minera e industrial de Almadén.
Director en Instituto de Tecnología Química
y Medioambiental.



Leopoldo Gutiérrez

Ingeniero Civil Metalúrgico.
Doctor of Philosophy in Mineral Processing,
University of British Columbia, Canadá.
Profesor Asociado del Departamento de Ingeniería Metalúrgica,
Universidad de Concepción.
Investigador Principal CRHIAM.

DEFINICIONES

- **Nanotecnología:** la nanotecnología es la rama que comprende la síntesis, ingeniería y utilización de materiales cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm, conocidos como nanomateriales.
- **Nanomateriales:** los nanomateriales se definen como materiales en los que al menos una de sus dimensiones está en base a nanoescala, es decir, es inferior a 100 nm.
- **Nanopartículas (NPs):** una nanopartícula es una partícula pequeña que oscila entre 1 y 100 nanómetros de tamaño. Indetectables para el ojo humano, las nanopartículas pueden exhibir propiedades físicas y químicas significativamente diferentes a las de los materiales más grandes.
- **Celulosa:** la celulosa es una sustancia que existe en las paredes celulares de las plantas y se utiliza para fabricar papel, plástico y diversos tejidos y fibras.
- **Nanocelulosa:** es una sustancia sólida ligera obtenida de materia vegetal que comprende fibrillas de celulosa de tamaño nanométrico. La nanocelulosa es un nanomaterial renovable y biocompatible con una química de superficie que se puede ajustar.
- **Nanofiltración:** la nanofiltración es un método basado en filtración por membrana que utiliza poros de tamaño nanométrico a través de los cuales pasan partículas de menos de 10 nanómetros a través de la membrana.
- **Poliestireno:** es un polímero que se obtiene por un proceso denominado polimerización, que consiste en la unión de muchas moléculas pequeñas para lograr moléculas muy grandes. Está formado por compuestos sencillos llamados monómeros. El monómero utilizado como base en la obtención del poliestireno es el estireno.
- **Tratamiento de aguas:** el tratamiento de aguas es un proceso, que permite tratar las aguas residuales para que alcancen la calidad definida en las distintas normativas y legislaciones. El tratamiento de las aguas residuales se lleva a cabo en una estación depuradora de aguas residuales. Las aguas residuales proceden de la actividad humana: producción industrial o uso doméstico.
- **Grupos funcionales:** los grupos funcionales son las partes más reactivas de los compuestos orgánicos y determinan las principales propiedades de los compuestos.

RESUMEN

La presente serie comunicacional recopila información general asociada al uso de nanopartículas para el tratamiento de aguas y en el procesamiento de minerales. La serie se estructura en tres partes fundamentales: La primera aborda los conceptos acerca de las nanopartículas, incluyendo su definición, importancia, propiedades, clasificación y aplicaciones generales. La segunda parte se enfoca en la aplicación de las nanopartículas en el tratamiento de agua, resaltando su utilidad en el desarrollo de membranas, catalizadores y sensores. La tercera parte presenta diversas alternativas de aplicación de las nanopartículas en el procesamiento de minerales, destacando su función como reactivos que mejoran la concentración y separación del mineral de interés respecto a los minerales de descarte mediante el proceso de flotación. Esta sección destaca las nanoburbujas, los nanodepresantes y los nanocoletores. Finalmente, en la sección de conclusiones, se reflexiona sobre la importancia del desarrollo de este tipo de materiales para diversas industrias, aunque también se destacan los riesgos asociados al uso de las nanopartículas y la necesidad de llevar a cabo investigación asociada al tratamiento de estos residuos.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología representa un avance científico de gran alcance que abarca el desarrollo de procesos y productos a escala nanométrica. Existe una gran variedad de nanopartículas inorgánicas y orgánicas las cuales han sido diseñadas para diversas aplicaciones en los campos de la medicina, la farmacia, la ingeniería, electrónica, la agricultura, alimentaria y muchos otros.

Específicamente en el tratamiento de aguas, la evolución de la nanotecnología ha resultado clave para abordar la escasez de recursos hídricos y energéticos. Tecnologías como la nanofiltración y nanocatálisis han permitido el tratamiento de aguas altamente contaminadas en un menor tiempo y con un menor consumo energético, logrando aumentar la capacidad de reciclar aguas procedentes de diferentes fuentes. Por otra parte, en el ámbito del procesamiento de minerales, específicamente en la flotación espumante para obtener minerales de valor, la nanotecnología desempeña un papel fundamental, en el desarrollo de nuevos reactivos químicos que permitan procesos cada vez más eficientes, seguros y ambientalmente amigables. En este caso en particular, se destaca el uso de nanocoletores, reactivos capa-

ces de aumentar significativamente la hidrofobicidad y mejorar la recuperación global en la etapa de flotación, debido a la inclusión de grupos funcionales altamente selectivos dependiendo del mineral a tratar. Además, en los últimos años se ha considerado el uso de materiales biodegradables para su elaboración, lo que abre puertas a enfoques más sostenibles en este campo.

¿QUÉ SON LAS NANOPARTÍCULAS Y CUÁL ES SU RELEVANCIA?

Las nanopartículas (NPs) son materiales cuyas tres dimensiones se encuentran en el intervalo de tamaño de 1 a 100 nm (Khan *et al.*, 2019), pudiendo adoptar diversas formas como esféricas, bastones, prismas, entre otras.

Para ilustrar su diminuto tamaño, una nanopartícula de un nanómetro es 10.000 veces más pequeña que el diámetro de un cabello humano. Su visualización requiere del uso de un microscopio de alta resolución como lo es el microscopio electrónico de barrido (MEB). Este equipo es fundamental para la caracterización del tamaño y la forma de las nanopartículas, debido a la relativa rapidez y facilidad en la preparación de muestras y adquisición de imágenes (Vladár and Hodoroaba, 2020).

Dentro del área de la nanotecnología, el uso de nanopartículas ha tenido un gran auge y relevancia gracias a sus múltiples propiedades. Estas propiedades físicas y químicas novedosas o mejoradas en comparación con los materiales convencionales han generado una amplia gama de aplicaciones innovadoras en campos tan diversos como la medicina, la farmacia, la electrónica, la agricultura, la catálisis química, la industria alimentaria y muchos otros.

Las principales características de estas nanopartículas incluyen:

- Estructura adaptable y modificable según requerimientos específicos.
- Excelente capacidad de intercambio iónico, lo que les confiere la habilidad de intercambiar eficientemente iones.
- Amplia área de superficie que les otorga una gran capacidad para interactuar con su entorno.
- Abundancia de sitios efectivos, lo que potencia su actividad y eficacia en diversas aplicaciones.

Estas nanopartículas se clasifican en dos clases: orgánicas, basadas en carbono e inorgánicas (Ealia & Saravanakumar, 2017). En la Figura 1 se presentan algunas de las principales nanopartículas orgánicas e inorgánicas. Por lo tanto, es importante entender cómo estas distintas clases de nanopartículas

las pueden comportarse y sus posibles implicaciones, lo que demuestra la relevancia de un mayor estudio y comprensión de sus propiedades y efectos potenciales.

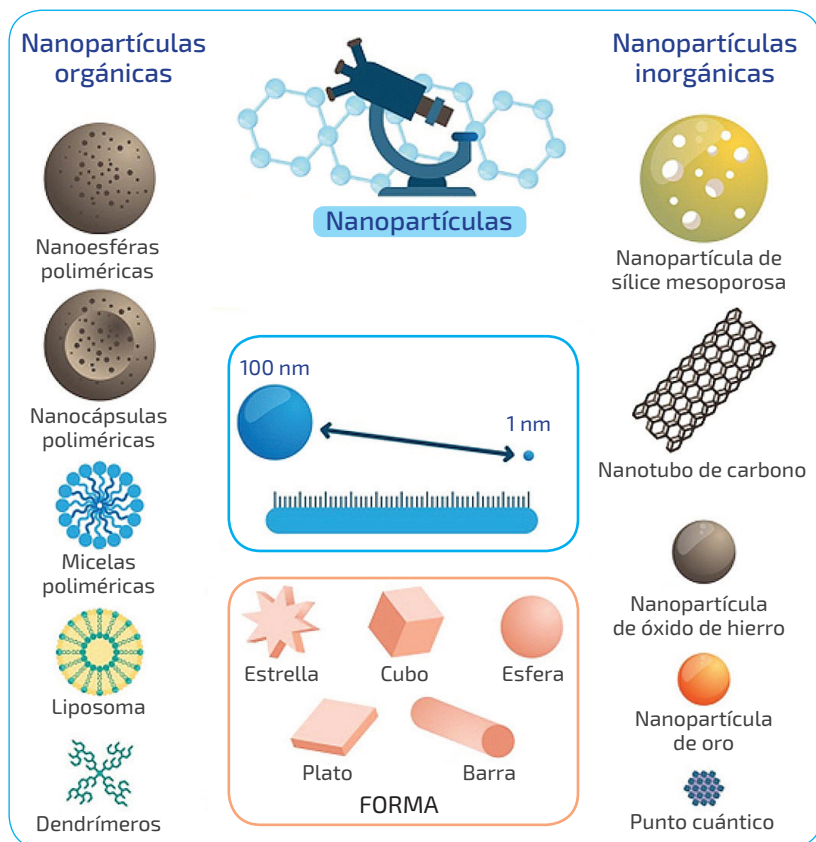


Figura 1.

Clasificación de las nanopartículas. Fuente: Wang, (2022).

Las nanopartículas representan una tecnología en desarrollo con beneficios significativos en diversas áreas científicas. Sin embargo, las normativas para su correcta manipulación evitando potenciales riesgos para la salud humana por respiración o penetración en garganta, piel o intestinos, al entrar en contacto en procesos de producción y manipulación, están aún bajo desarrollo. No existen publicados límites de exposición profesional definidos, aunque el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (NIOSH 2011 y 2013) recomienda valores límite ambientales

(Recommended Exposure Limit, REL) para el dióxido de titanio ultrafino de 0.3 mg/m^3 , sílice cristalina 0.05 mg/m^3 , sílice amorfa de 6 mg/m^3 y grafito de 2.5 mg/m^3 (Lescoat A., *et al.*, 2020). En el caso particular de España y hasta la fecha, en el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) solo ha publicado una recopilación de medidas de prevención para realizar la evaluación de los riesgos de exposición. Desde ese punto de vista, para minimizar los riesgos de exposición, las NPs suelen manipularse en fase líquida o como material aglomerado, de manera que se disgregue posteriormente en el proceso física o químicamente.

APLICACIONES GENERALES DE LAS NANOPARTÍCULAS (NPS)

Las nanopartículas (NPs), debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas o mejoradas antes mencionadas, se utilizan en una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos. Además, se vislumbran numerosas aplicaciones potenciales en investigación y desarrollo. A continuación, en la Figura 2, se presentan algunos ejemplos representativos de estas aplicaciones.

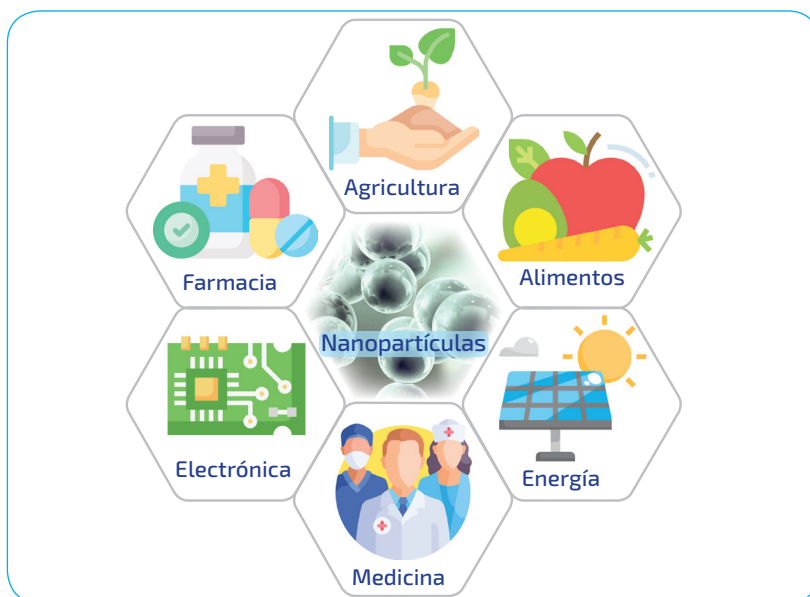


Figura 2.

Aplicaciones de las NPs en diferentes campos. Fuente: Elaboración propia.

Medicina y farmacia: las nanopartículas (NPs) metálicas y semiconductoras tienen un enorme potencial para el diagnóstico y terapia del cáncer debido a sus propiedades de dispersión y absorción de luz (Kant *et al.*, 2019). Con el desarrollo de las diferentes aplicaciones de la nanotecnología se pueden diagnosticar, monitorizar e incluso proporcionar una terapia o administrar un fármaco frente a enfermedades neurodegenerativas.

Agricultura: las nanopartículas (NPs) representan una prometedora solución para abordar los desafíos actuales en la agricultura y el medio ambiente (Usman *et al.*, 2020). Se utilizan principalmente en dos formas, como nanofertilizantes y nanopesticidas. Los nanofertilizantes, al ser aplicados en cantidades considerablemente menores que los fertilizantes químicos convencionales, logran una mayor eficiencia debido a su pequeño tamaño y su gran superficie específica (Rameshaiah *et al.*, 2015). Sumado a lo anterior, debido a su gran capacidad de adsorción, les permiten ser utilizados como excelentes portadores de pesticidas. Con estas ventajas, los investigadores han desarrollado una serie de nanoportadores ricos en grupos funcionales biocompatibles, que permiten una rápida disponibilidad y uso eficiente de pesticidas en cultivos para el control de plagas. Este enfoque no solo mejora la eficacia de los pesticidas, sino que también reduce la cantidad necesaria para su aplicación, asegurando al mismo tiempo la preservación del medio ambiente (Yan *et al.*, 2019, 2021).

Electrónica: las nanopartículas (NPs), poseen propiedades electrónicas y ópticas que les confiere notables características de conductividad, semiconductividad, absorción lineal, emisión de fotoluminiscencia y de ópticas no lineales debido al efecto de resonancias plasmónicas superficiales localizadas (LSPR) (Kumbhakar *et al.*, 2014; Khlebtsov y Dykman, 2010). Una aplicación destacada es el empleo de nanopartículas en los separadores de las baterías de ion litio. Estos separadores tienen como función principal evitar el contacto físico del ánodo y el cátodo, además de facilitar el transporte de iones. Las nanopartículas, como las de óxido de zinc han demostrado ser una opción excepcional (Gu *et al.*, 2018). Su uso permite que las baterías almacenen una cantidad de energía significativamente mayor en comparación con las baterías tradicionales, lo que resalta su potencial para mejorar la eficiencia y capacidad de almacenamiento energético de estos dispositivos.

Industria alimentaria: a pesar de las preocupaciones toxicológicas, las NPs tienen un impacto significativo en diversos procesos relacionados con la industria alimentaria, tales como la producción, conservación y el envasado de alimentos. Entre estas, las NPs de dióxido de titanio (TiO₂) han emergido

como un componente relevante y prometedor en esta industria. Su actividad antimicrobiana fotocatalítica los convierte en un material atractivo para el envasado de alimentos (Othman *et al.*, 2014). Del mismo modo, las NPs de plata reconocidas por su poderosa actividad antimicrobiana, ofrecen la posibilidad de reducir el riesgo de patógenos y prolongar la vida útil de los alimentos (Dikshit *et al.*, 2021). Además, las NPs se emplean como sensores para detectar compuestos orgánicos volátiles (Cui *et al.*, 2018), ofreciendo una aplicación adicional dentro de la industria alimentaria para garantizar la calidad y seguridad de los productos.

Industria de la Energía: las NPs son muy utilizadas en la producción de fluidos térmicos para incrementar la conductividad térmica del fluido base mediante la adición de grafeno, o nanofibras carbono, óxidos de titanio o de zinc y también, en el desarrollo de fluidos térmicos de nueva generación constituidos por nanocápsulas termorreguladoras de elevado calor latente, dispersas en el fluido base y que aumentan notablemente la capacidad calorífica del fluido térmico en el rango de temperatura de operación (López-Pedrajas *et al.*, 2023).

USO DE NANOPARTÍCULAS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

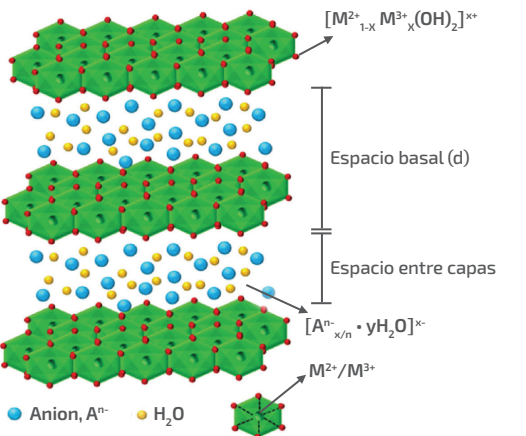
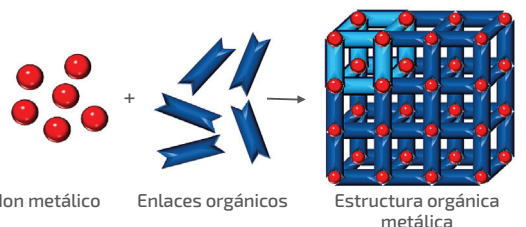
Membranas para nanofiltración: las membranas se componen de una estructura organizada de láminas flexibles, actuando primordialmente como una barrera selectiva que permite la entrada de ciertas especies definidas y al mismo tiempo restringe el acceso de otras (Dongre *et al.*, 2019). Entre las principales membranas tenemos las desarrolladas de nanomateriales basados en nanotubos de carbono (Srivastava *et al.*, 2004), sistemas porosos de alúmina, y la membrana nano compuesta de quitosano/óxido de grafeno, con las cuales se construyen estructuras con dimensiones, densidades y formas controladas, capaces de filtrar selectivamente virus y bacterias. En este caso de aplicación en particular se destacan también los filtros basados en nano polímeros, arcillas y zeolitas, los cuales han sido utilizados como filtros desde hace mucho tiempo, pero la nanotecnología ha permitido modificar algunas de sus propiedades como el tamaño de poro o la inclusión de nanopartículas bactericidas para hacerlos más eficientes y permitir un mejor tratamiento de las aguas residuales (Prashant y Pradeep, 2005).

Nanomembranas utilizadas para mejorar el proceso de desalación (ósmosis inversa): el proceso de osmosis inversa es actualmente el método de desalinización más versátil (Wilf *et al.*, 2007). Este proceso es altamente efectivo en el tratamiento de aguas con variadas concentraciones de salinidad y su eficiencia puede mejorar mediante la adecuada combinación de nanomembranas y sistemas de nanofiltrado. Para ello, se utilizan nanopartículas de dióxido de titanio, de hierro, plata, zinc, etc., las que actúan como catalizadores para degradar contaminantes orgánicos y eliminar sales y metales pesados de los líquidos en los que están disueltos (Tiwari *et al.*, 2008). Las NPs de dióxido de titanio (TiO_2) son especialmente efectivas en la degradación de una amplia gama de contaminantes, como hidrocarburos aromáticos policíclicos, colorantes, arsénico, metales pesados, pesticidas y compuestos orgánicos clorados, debido a su baja selectividad (Lu *et al.*, 2016). Además de las NPs de dióxido de titanio, las NPs de óxido de zinc (ZnO) también han demostrado ser prometedoras como agentes de tratamiento de aguas residuales.

- **Nanosensores para la detección de contaminantes:** los nanosensores representan un método prometedor para la detección de contaminantes ambientales. Estos sensores exhiben una alta sensibilidad, poseen propiedades ópticas y superficiales únicas y ofrecen un funcionamiento sencillo y rápido. La combinación de técnicas de nanomicrofabricación con métodos propios de la química y la biotecnología permiten la creación de diversos tipos de sensores con aplicación en la detección de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua. Los nanosensores se utilizan en una amplia gama de aplicaciones ecológicas severas. Estos dispositivos son capaces de medir materiales diminutos en el medio ambiente y en la industria, identificar reacciones bioquímicas en orgánulos celulares y rastrear variables físicas y químicas en lugares de difícil acceso (De Luca *et al.*, 2015).

Tabla 1.

Algunos nanomateriales utilizados para el tratamiento de aguas residuales.

Tipo de Nanopartícula	
Hidróxidos dobles laminares (HDL) Las NPs tipo HDL se caracterizan por tener una estructura flexible capaz de reproducirse fácilmente utilizando varios cationes bivalentes y trivalentes, lo que sugiere la posibilidad de utilizar los HDL para capturar cationes contaminantes (Cardinale <i>et al.</i>, 2020).	 Figura 3. Estructura del hidróxido doble en capas. Fuente: Mishra <i>et al.</i>, (2018).
Las estructuras organometálicas (MOFs sigla en inglés) Los MOFs son iones o grupos metálicos que se mezclan con enlaces orgánicos resultando una estructura orgánica metálica, tal como se ilustra en la Figura 4 (Carrasco, 2018).	 Figura 4. Esquema de la formación química de marcos organometálicos. Fuente: Carrasco, (2018).

Tipo de Nanopartícula

Nanotubos de carbono (NTC)

Los NTC de pared múltiple (Figura 5a) constan de múltiples capas de láminas de grafeno dispuestas en una estructura tubular con paredes construidas con una red hexagonal de átomos de carbono, mientras que los nanotubos de carbono simple (Figura 5b) constan de una sola capa de láminas de grafeno.

Los NTC se pueden emplear en su forma original o combinada con otras moléculas orgánicas e inorgánicas (Burakov *et al.*, 2018). Debido a sus múltiples propiedades pueden aplicarse como adsorbentes, catalizadores, filtros o membranas (Roy and Bhattacharya, 2015).

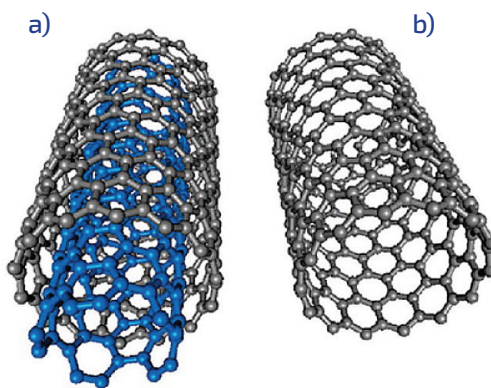


Figura 5. Nanotubos de carbono (a) de pared múltiple (b) de pared simple. Fuente: Zhao and Stoddart, (2009).

Grafeno

El grafeno es un nanomaterial a base de carbono, el cual se utiliza para eliminar metales pesados y otros contaminantes de las aguas residuales (Yang *et al.*, 2019). Entre los derivados del grafeno se destaca el óxido de grafeno, el cual gracias a sus propiedades fisicoquímicas únicas, la presencia de diferentes grupos funcionales, la alta densidad de electrones y la facilidad de fabricación (Zhao *et al.*, 2018) logra una gran aplicación en el tratamiento de agua residuales.

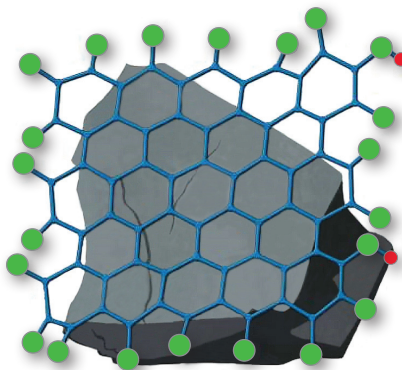


Figura 6. Moléculas de grafeno con estructura de tamaño nanométrico como unidades de estructura básica de carbonos amorfos. Fuente: Golubev *et al.*, (2019).

EFFECTO DEL USO DE NANOMATERIALES EN SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS

La eliminación de trazas orgánicas y contaminantes es fundamental para mantener la calidad del agua. Para este propósito, se utilizan diversos nanomateriales con propiedades absorbentes como zeolitas, NPs de hierro, nanotubos de carbono y materiales nanoestructurados. Estos materiales son efectivos para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos que abarcan colorantes, pesticidas, productos farmacéuticos/drogas y otros productos químicos tóxicos que se utilizan en la vida actual pero que se vuelven contaminantes cuando se vierten como desechos en cuerpos de agua. Existen otros productos orgánicos e inorgánicos que se utilizan en diversas industrias químicas para la síntesis de sustancias químicas y sus subproductos liberados contaminan el medio ambiente. Estos contaminantes orgánicos incluyen hidrocarburos aromáticos como fenol, tolueno, aminas aromáticas, entre otros, y como son altamente tóxicos, su eliminación del agua es realmente importante. (Yu *et al.*, 2014).

Para la remoción de metales, los nanomateriales están ganando terreno como alternativa al carbón activado en la eliminación de metales del agua por adsorción, particularmente para el Cromo, Cadmio, Mercurio, Zinc, Arsénico y Cobre (Miranda, 2013). Estas NPs pueden eliminar metales pesados de las aguas residuales mediante el proceso de adsorción en su superficie. Su extraordinaria capacidad de adsorción se debe a su gran área superficial específica (Bhowmick *et al.*, 2014) y a la alta reactividad de sus superficies debido a su diminuto tamaño. Sin embargo, a pesar de sus beneficios, algunos nanomateriales que se emplean para el tratamiento de aguas tienen algunas desventajas, como desafíos con su reciclaje, altos costos, y una potencial toxicidad (Cai *et al.*, 2019). En el área de la remediación ambiental, los nanomateriales que más se han utilizado e investigado son los nanotubos de carbono y las nanopartículas de dióxido de titanio (Ren *et al.*, 2011).

Los nanomateriales están siendo cada vez más empleados en la eliminación de trazas orgánicas y contaminantes inorgánicos mediante procesos de reducción y oxidación, utilizando nanofotocatalizadores y catalizadores nanoporosos. Entre estos materiales, el óxido de titanio (TiO_2) se destaca como un fotocatalizador prometedor para la oxidación de contaminantes durante el tratamiento de agua. El TiO_2 tiene la capacidad de generar radicales libres en presencia de los tres elementos esenciales: agua, oxígeno y radiación ultravioleta. Estos radicales pueden descomponer diversos compuestos dañinos, incluyendo compuestos aromáticos, transformándolos en compuestos de carbono menos tóxicos (Liao *et al.*, 2014, Schneider *et al.*, 2014).

En los últimos años, se ha prestado una alta atención al estudio y desarrollo de nanopartículas y nanomateriales para la inactivación y eliminación de virus y bacterias del agua potable, con el propósito de atacar diversos grupos de microorganismos planctónicos, como bacterias, protozoos y virus (Aka-saka y Watari, 2009). En particular, para la erradicación de bacterias, se han utilizado algunos nanomateriales a base de carbono, como nanopartículas de carbono y grafeno (Narayan *et al.*, 2005).

Tabla 2.
Características favorables y desfavorables de las nano-membranas, nano-óxidos, entre otros. (Gehrke *et al.*, 2015).

Tipo de material	Características favorables	Características desfavorables
Membranas para nanofiltración	Repulsión basada en carga, presión relativamente baja, alta selectividad.	Bloqueo de membrana (polarización de concentración).
Membranas nanocompuestas	Mayor hidrofiliicidad, permeabilidad al agua, resistencia a las incrustaciones y robustez térmica/mecánica.	Se requiere material a granel resistente cuando se utiliza nanomaterial oxidante, posible liberación de nanopartículas.
Nano-óxidos y nano-TiO ₂	Bactericidas, baja toxicidad, alta estabilidad química, largo tiempo de vida útil.	• NPs de plata durabilidad limitada. • Nano-TiO₂, requiere activación ultravioleta. • Nano-TiO₂, efectos nocivos sobre los organismos acuáticos.
Nanopartículas magnéticas	Altamente reactivas	Requiere estabilización.
Nanotubos de carbón (CNT)	Lados de sorción altamente evaluables, bactericida, reutilizable.	Altos costos de producción, posibles riesgos humanos.
Zeolitas	Liberación controlada de nanopartículas de plata, bactericida.	Superficie activa reducida mediante la inmovilización de partículas de nanoplate.

USO DE NANOPARTÍCULAS EN EL PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE MINERALES POR FLOTACIÓN

Nanotecnología en flotación espumante para recuperar minerales de valor económico

La flotación de minerales es un proceso de concentración de minerales que considera la fase líquida (agua), la fase sólida (partículas finas de minerales) y la fase gaseosa (burbujas de gas) para separar minerales de interés económico de otros no valiosos.

El proceso consiste en la adhesión selectiva de partículas minerales a burbujas de gas, las cuales transportan las partículas hacia la superficie de un tanque agitado y forman una fase espuma rica que separa el mineral flotable de la pulpa. Lo anterior se logra debido a que existen minerales que repelen el agua "minerales hidrofóbicos", los cuales interactúan con las burbujas de gas y se adhieren fácilmente a ellas y minerales que tienen gran afinidad con el agua "minerales hidrofílicos", los cuales prefieren quedarse en la fase acuosa. La Figura 7 presenta el diagrama del proceso de flotación y un esquema del agregado partícula-burbuja.

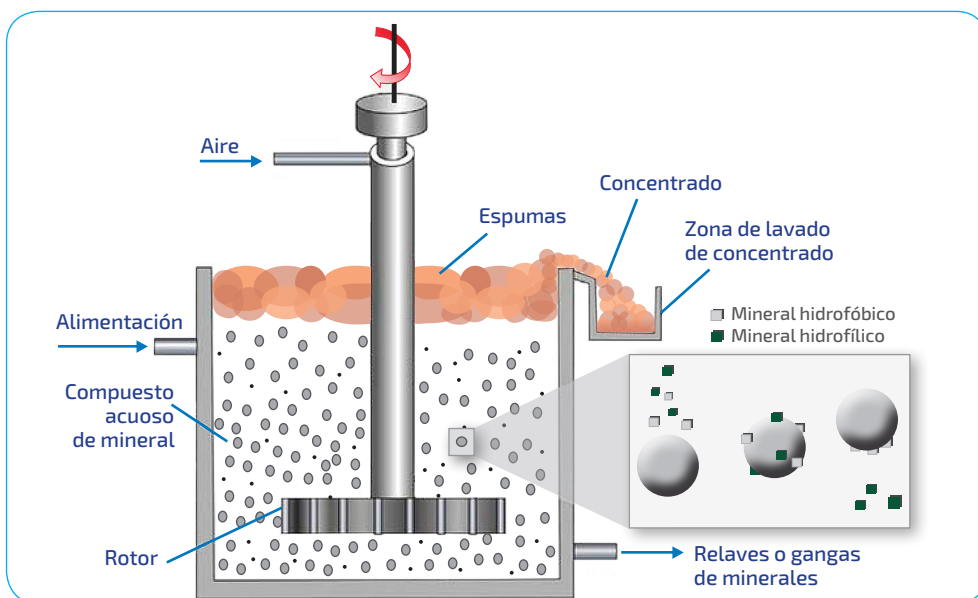


Figura 7.

Diagrama del proceso de flotación y esquema del agregado partícula – burbuja. Fuente: Adaptado de Wills and Finch, (2016).

Existen minerales que son hidrofóbicos por naturaleza y otros que requieren de reactivos específicos llamados "colectores" los cuales modifican su superficie para lograr su flotación. De igual manera, en el proceso de flotación se emplean otros reactivos llamados "depresantes", los cuales se adicionan al proceso cuando se tiene como objetivo inhibir la flotación de un mineral determinado y esto ocurre porque este reactivo revierte la hidrofiliidad del mineral o genera una superficie hidrofílica en su superficie.

La Figura 8 muestra cómo reactivos heteropolares se adsorben en la superficie de partículas finas de determinado mineral modificando su superficie. En este caso se muestra como un "colector" formado por una molécula heteropolar se adsorbe en la superficie de un mineral dejando expuesta la parte apolar, generando una superficie hidrofóbica, la cual posee baja interacción con el agua y alta interacción con las burbujas de gas (aire o nitrógeno). Por otra parte, se muestra como un reactivo "depresante" se adsorbe en la superficie de un mineral dejando expuesta la parte polar, generando una superficie hidrofílica, la cual posee alta interacción con el agua y baja interacción con las burbujas de gas (aire o nitrógeno).

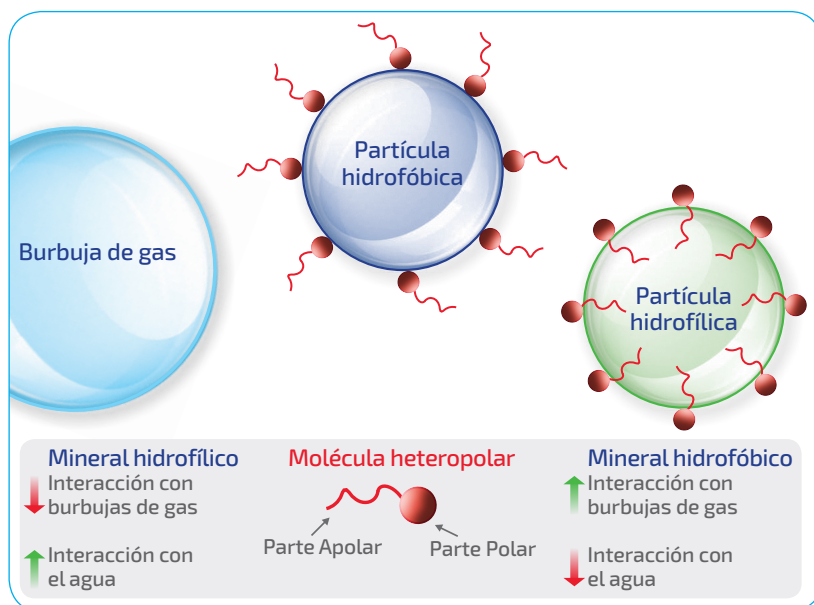


Figura 8.

Esquema de interacción de partículas recubiertas por un colector o depresante que modifican su superficie a hidrofóbica o hidrofílica, respectivamente y su interacción con las burbujas de gas.

Las investigaciones realizadas en el área de la nanotecnología aplicada al proceso de flotación espumante han dirigido su enfoque hacia la generación de micro/nanoburbujas, nanodepresantes y nanocolectores. En estos últimos años, la nanotecnología de materiales ha emergido como una tecnología clave con el potencial de revolucionar la industria de procesamiento de minerales en especial el proceso de concentración de minerales por flotación.

Nanoburbujas: las nanoburbujas son burbujas de tamaño inferior a 100 nanómetro las cuales se adhieren selectivamente a las superficies minerales, aumentando la hidrofobicidad de dichas superficies. Esto, a su vez, incrementa la probabilidad de colisión entre las burbujas y las partículas minerales, reduciendo considerablemente la probabilidad de que la burbujas pierdan su carga mineral adherida. Adicionalmente, se ha logrado evidenciar que el uso de este tipo de nanoburbujas logran aumentar la recuperación de partículas finas y ultrafinas y además de ello reducen el consumo de reactivos colectores y espumantes (Rahman *et al.*, 2014).

Nanodepresantes: a escala nanométrica se han podido diseñar también reactivos nanodepresantes, de modo que se adsorban en la superficie del mineral y logren inhibir en gran medida la interacción de un mineral determinado con las burbujas del gas. Para esta aplicación específica, recientemente, se ha propuesto el uso de nanopartículas de goetita (αFeOOH) como depresante de calcopirita (sulfuro de cobre) (Suyuntara *et al.*, 2023). El uso de éstas nanopartículas serían de gran relevancia en el proceso de flotación de cobre en donde se recuperan subproductos como el molibdeno, debido a que el proceso empleado tradicionalmente utiliza sulfhidrato de sodio como reactivo depresante de calcopirita, para lograr así dos productos, una espuma rica en molibdeno y una pulpa rica en mineral de cobre. El sulfhidrato de sodio es un reactivo altamente contaminante y su manipulación es compleja por lo que su reemplazo sería de gran relevancia en materia ambiental.

Nanocolectores: a diferencia de los colectores convencionales, los nanocolectores logran una alta eficiencia en la flotación recubriendo solamente un 10% del mineral de interés, además logran una mayor eficiencia en la separación de minerales valiosos de minerales clasificados como ganga debido a que genera un contacto burbuja-partícula más eficiente y menos vulnerable a la separación, lo cual brinda la posibilidad de reducir el consumo de reactivos en las diferentes etapas de flotación. Los primeros trabajos de investigación que involucraron el desarrollo de nanopartículas hidrofóbicas de poliestireno (PS) como reactivo colector en procesos de flotación fueron los desarrollados por Yang *et al.* (2011). En este caso, las nanopartículas fueron

diseñadas para lograr una alta separación de pentlandita (sulfuro de níquel) en presencia de un mineral de arcilla llamado serpentina. Se conoce que la presencia de minerales de arcilla tiene grandes efectos negativos en el proceso de flotación, entre los que se destacan principalmente los siguientes: contaminación del concentrado, disminución de la recuperación del mineral de interés y consumo de reactivos. Actualmente, se ha extendido el uso de este tipo de nanopartículas a otros minerales como la calcopirita (sulfuro de hierro y cobre) (Murga *et al.*, 2021) y se han desarrollado otro tipo de nanopartículas para el beneficio de minerales como la malaquita, el carbón, entre otros.

Una alternativa novedosa y más ecológica para los reactivos de tipo sintético son los reactivos a base de celulosa, ya que presentan propiedades que son amigables con el medio ambiente, debido a su fácil biodegradación y capacidad de renovación.

En la Figura 9 se presenta una imagen de células vegetales, estas aparecen rodeadas por una pared celular un poco rígida, capaz de soportar grandes presiones internas. Esta pared es característica de los organismos vegetales y está formada por un compuesto conocido como celulosa.

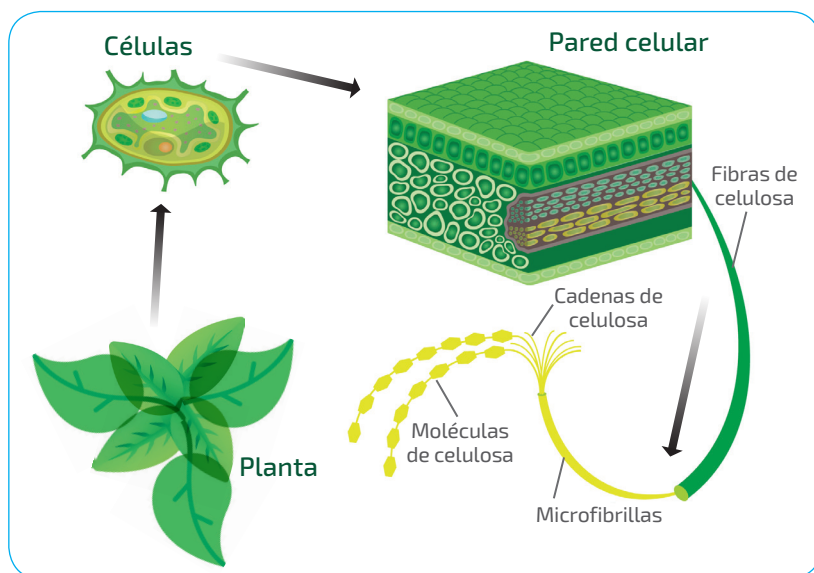


Figura 9.

Paredes celulares en plantas. Fuente: Elaboración propia.

La celulosa se caracteriza por tener moléculas con grupos funcionales capaces de interactuar con otras especies químicas (Suopajarvi *et al.*, 2015). Investigaciones recientes han encontrado que las nanoestructuras de celulosa provistas de grupos funcionales adicionados mediante diferentes tratamientos químicos pueden ser utilizadas como reactivos colectores de flotación espumante (Legawiec and Polowczyk, 2020). Investigaciones recientes sugieren que los nanocolectores elaborados a partir de celulosa logran separar la hematita (mineral de óxido de hierro) del cuarzo (óxido de sílice) principal mineral de descarte en los procesos de flotación (Laitinen *et al.*, 2014) y la separación de calcopirita de minerales de arcilla como la serpentina (Hartmann *et al.*, 2017).

La Tabla 3 presenta algunas de las ventajas y desventajas que tiene el uso de nanopartículas en la flotación de minerales.

Tabla 3.
Ventajas y desventajas del uso de nanopartículas en la flotación de minerales.

Ventajas del uso de nanopartículas	Desventajas del uso de nanopartículas
La propiedad más prometedora de los colectores basados en nanoestructuras es su funcionalización relativamente sencilla. Al asociar varios grupos funcionales, es posible mejorar la selectividad del proceso de flotación (Legawiec and Polowczyk, 2020).	Las investigaciones publicadas hasta el momento indican que las dosis requeridas para el uso de nanoestructuras deben ser mayor en comparación con los colectores convencionales (Legawiec and Polowczyk, 2020).
Los nanocolectores actúan con una alta eficiencia, pueden ser recicladas y pueden utilizarse en tiempos muy cortos de flotación (Peng <i>et al.</i> , 2019).	Uno de los mayores peligros en el caso específico de las nanopartículas orgánicas sintéticas es que puedan acumularse no solo en las aguas superficiales y subterráneas, sino también en los organismos vivos (Crispen and Sheunopa, 2022).
En caso de los reactivos a base de celulosa se consideran amigables con el medio ambiente debido a su fácil biodegradabilidad y renovación. Además de ello han logrado alta recuperación y selectividad en diferentes minerales, entre los que se destaca su uso en minerales de Cobre, Níquel y Zinc (Matsakas <i>et al.</i> , 2018, 2020).	Debido a sus tamaños muy pequeños a nanoescala, las nanopartículas tienden a coagular rápidamente (por lo que se requiere al momento de diseñar estas nanopartículas que además de ser hidrofóbica y selectivas respecto al mineral de interés, tengan una alta concentración crítica de coalescencia (Crispen and Sheunopa, 2022).

CONCLUSIONES

Este documento resalta la relevancia del desarrollo de la nanotecnología en diversas áreas como: la medicina, la ingeniería, electrónica, la agricultura, la industria farmacéutica y alimentaria entre otras. Sin embargo, su aplicación principal se destaca en el tratamiento de aguas y como tecnología emergente para el desarrollo de nuevos reactivos de flotación sostenibles y ecológicos.

En la actualidad, uno de los principales desafíos medioambientales asociados con el desarrollo de la nanotecnología, especialmente en la producción y aplicación de nanopartículas radica en la incertidumbre respecto de su toxicidad a nanoescala y sus potenciales impactos. Por lo tanto, es crucial conocer tanto las ventajas como los posibles riesgos de cada nanopartícula para autorizar su uso y producción.

En los últimos años, se han desarrollado diversas alternativas para la producción de nanopartículas y diferentes fuentes alternativas para su funcionalización. Sin embargo, se necesitan avances adicionales en la regularización y establecimiento de normativas que permitan determinar si la masificación de algún tipo de nanopartícula conducirá a efectos adversos en el medio ambiente y la salud pública. Esta medida ayudaría a identificar posibles riesgos y desarrollar estrategias de reducción de impactos al momento de su producción.

Las nanopartículas están ganando más y más terreno en el ámbito científico y por tanto, es necesario disponer de una normativa clara de exposición y manejo que minimice el riesgo en su utilización.

REFERENCIAS

- Akasaka, T., & Watari, F. 2009. Capture of bacteria by flexible carbon nanotubes. *Acta biomaterialia*, 5(2), 607-612.
- Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van den Berghe, S., Roman-Ross, G., ... & Iglesias, M. 2014. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 243, 14-23.
- Burakov, A., Burakova, I. V., Galunin, E. V., & Kucheroval, A. E. 2018. New carbon nanomaterials for water purification from heavy metals. *Handbook of Ecomaterials*. Springer International Publishing, New York.
- Cai, C., Zhao, M., Yu, Z., Rong, H., & Zhang, C. 2019. Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal (loid) contaminated sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 662, 205-217.
- Cardinale, A. M., Carbone, C., Consani, S., Fortunato, M., & Parodi, N. 2020. Layered double hydroxides for remediation of industrial wastewater from a galvanic plant. *Crystals*, 10(6), 443.
- Carrasco, S. 2018. Metal-organic frameworks for the development of biosensors: a current overview. *Biosensors*, 8(4), 92.
- Crispen, M. T., Willie, N., & Sheunopa, G. 2022. Advances of nanotechnology applications in mineral froth flotation technology. *Application of Nanotechnology in Mining Processes: Beneficiation and Sustainability*, 289-326.
- Cui, S., Yang, L., Wang, J., & Wang, X. 2016. Fabrication of a sensitive gas sensor based on PPy/TiO₂ nanocomposites films by layer-by-layer self-assembly and its application in food storage. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233, 337-346.
- De Luca, A. C., Dholakia, K., & Mazilu, M. 2015. Modulated Raman spectroscopy for enhanced cancer diagnosis at the cellular level. *Sensors*, 15(6), 13680-13704.
- Dikshit, P. K., Kumar, J., Das, A. K., Sadhu, S., Sharma, S., Singh, S., ... & Kim, B. S. 2021. Green synthesis of metallic nanoparticles: Applications and limitations. *Catalysts*, 11(8), 902.

- Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. 2017. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In IOP conference series: materials science and engineering (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.
- Golubev, Y. A., Rozhkova, N. N., Kabachkov, E. N., Shul'ga, Y. M., Natkaniec-Hotderna, K., Natkaniec, I., ... & Sheka, E. F. 2019. sp² Amorphous carbons in view of multianalytical consideration: Normal, expected and new. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 524, 119608.
- Gu, L., Zhang, M., He, J., & Ni, P. 2018. A porous cross-linked gel polymer electrolyte separator for lithium-ion batteries prepared by using zinc oxide nanoparticle as a foaming agent and filler. *Electrochimica Acta*, 292, 769-778.
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. 2019. Nanoparticles: Properties, applications, and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- Khlebtsov, N. G., & Dykman, L. A. 2010. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(1), 1-35.
- Kumbhakar, P., Ray, S. S., & Stepanov, A. L. 2014. Optical properties of nanoparticles and nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-1.
- Legawiec, K. J., & Polowczyk, I. 2020. Evolution of ideas towards the implementation of nanoparticles as flotation reagents. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56.
- Liao, C. H., Huang, C. W., & Wu, J. C. 2012. Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting. *Catalysts*, 2(4), 490-516.
- Lescoat A., Ballerie A., Belhomme N., Cazalets C., Jouneau S., Paris Ch., Menéndez-Navarro A., Rosental P-A., Jégo P., Cavalin C. 2020 The neglected association of crystalline silica exposure and systemic sclerosis. *Rheumatology*, Volume 59, Issue 12, 2020, 3587-3588.
- López-Pedrajas D., Borreguero A.M, Ramos F. J., Rodríguez J. F., Jiménez-Vázquez M., Carmona M. 2023. Influence of the dispersion characteristics for producing thermoregulating nano phase change slurries. *Che Eng J*, 452 139034 1-13.

- Lu H, Wang J, Stoller M *et al.* 2016. An overview of nanomaterials for water and waste water treatment. *Adv Mater Sci Eng* 2016:1–10
- Miranda, g. j. m., & sanabria, j. c. d. 2013. evaluacion del ciclo de vida del aceite de motor como producto sostenible en los santanderes life cycle assessment as motor oil product on sustainable santanderes. *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*, 4(1).
- Mishra, G., Dash, B., & Pandey, S. 2018. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, 153, 172–186.
- Narayan, R. J., Berry, C. J., & Brigmon, R. L. 2005. Structural and biological properties of carbon nanotube composite films. *Materials Science and Engineering: B*, 123(2), 123–129.
- NIOSH. 2011. Occupational Exposure to Titanium Dioxide. Disponible en: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/pdfs/2011-160.pdf>
- NIOSH. 2013. Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers. Disponible en: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-145/pdfs/2013-145.pdf>.
- Othman, S. H., Abd Salam, N. R., Zainal, N., Kadir Basha, R., & Talib, R. A. 2014. Antimicrobial activity of TiO₂ nanoparticle-coated film for potential food packaging applications. *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- Peng, W., Chang, L., Li, P., Han, G., Huang, Y., & Cao, Y. 2019. An overview on the surfactants used in ion flotation. *Journal of Molecular Liquids*, 286, 110955.
- Quintana San José, M.J., Agurtzane Zugasti M.M., Uribe, M.C., Uribe, B., Jiménez, R., Cohen E., Gálvez V., Sousa, M.E, Sánchez M.T., Colorado, M., Aguilar, J., Méndez R., Montes, N., Rojo J.M., Hernández A., Torres S. 2015. Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. (INSHT), Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Ed. 2015.
- Rahman Ahmadi, Darban Ahmad Khodadadi, Mahmoud Abdollahy, Mao-ming Fan, Nano-microbubble flotation of fine and ultrafine chalcopyrite particles. *International Journal of Mining Science and Technology*, Volume 24, Issue 4, 2014.
- Rameshaiah, G. N., Pallavi, J., & Shabnam, S. 2015. Nano fertilizers and nano sensors—an attempt for developing smart agriculture. *Int J Eng Res Gen Sci*, 3(1), 314–320.

- Ren XM, Chen CL, Nagatsu M, Wang XK. 2011. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chem Eng J* 170:395–410
- Roy, A., & Bhattacharya, J. 2015. Nanotechnology in industrial wastewater treatment. IWA Publishing.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. 2014. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews*, 114(19), 9919–9986.
- Tiwari, D. K., Behari, J., & Sen, P. 2008. Application of nanoparticles in waste water treatment. *World Appl Sci J*, 3(3), 417–433.
- Usman, M., Farooq, M., Wakeel, A., Nawaz, A., Cheema, S. A., ur Rehman, H., ... & Sanaullah, M. 2020. Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. *Science of the Total Environment*, 721, 137778.
- Vladár, A. E., & Hodoroaba, V. D. 2020. Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. In *Characterization of nanoparticles* (pp. 7–27). Elsevier.
- Wang, Y. 2022. Nanomaterials Brighten Up Life Science—Bioimaging Applications of Fluorescent Nanoprobes. Disponible en: <https://www.olympus-lifescience.com/en/discovery/nanomaterials-brighten-up-life-sciencebioimaging-applications-of-fluorescent-nanoprobes/>
- Wilf, M., & Awerbuch, L. 2007. The guidebook to membrane desalination technology: reverse osmosis, nanofiltration and hybrid systems: process, design, applications and economics. Balaban Desalination Publications.
- Wills, B.A., Finch, J.A. 2016. Chapter 12 - Froth Flotation, Wills' Mineral Processing Technology, eighth ed. Elsevier, Butterworth-Heinemann, Boston, pp. 265–380.
- Yan, S., Ren, B. Y., & Shen, J. 2021. Nanoparticle-mediated double-stranded RNA delivery system: A promising approach for sustainable pest management. *Insect Science*, 28(1), 21–34.
- Yang, J., Hou, B., Wang, J., Tian, B., Bi, J., Wang, N., ... & Huang, X. 2019. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials*, 9(3), 424.

- Yang, S., & Pelton, R. 2011. Nanoparticle flotation collectors II: the role of nanoparticle hydrophobicity. *Langmuir*, 27(18), 11409-11415.
- Yu, J. G., Zhao, X. H., Yang, H., Chen, X. H., Yang, Q., Yu, L. Y., ... & Chen, X. Q. 2014. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*, 482, 241-251.
- Zhao, B., He, M., Chen, B., & Hu, B. 2018. Ligand-assisted magnetic solid phase extraction for fast speciation of silver nanoparticles and silver ions in environmental water. *Talanta*, 183, 268-275.
- Zhao, Y. L., & Stoddart, J. F. 2009. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 42(8), 1161-1171.



CRHIAM

CENTRO DE RECURSOS HÍDRICOS PARA LA AGRICULTURA Y LA MINERÍA

ANID/FONDAP/15130015

ANID/FONDAP/1523A0001

NANOPARTÍCULAS: APLICACIONES EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS Y EN LOS PROCESOS DE CONCENTRACIÓN DE MINERALES POR FLOTACIÓN



Universidad de Concepción



UNIVERSIDAD
DE LA FRONTERA



Universidad del Desarrollo
Universidad de Excelencia



Serie Comunicacional CRHIAM