

# Biorremediación de efluentes provenientes de la industria minera del uranio

Venturini M.<sup>1</sup>  
Espantoso M.<sup>1</sup>  
Pizarro R.<sup>1</sup>  
Curutchet G.<sup>2</sup>  
Silva Paulo P.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Ptero González y Aragón N° 15,  
B1802AYA, Argentina.

<sup>2</sup>Instito de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San  
Martin, calle 25 de Mayo y Francia CP1650, Argentina.

Contacto. venturini@cae.cnea.gov.ar

## RESUMEN

El proceso de obtención de concentrado de uranio se inicia con una filtración, extracción del mineral convirtiéndolo en una solución de nitrato de uranilo, que luego se hace reaccionar con amoníaco, dióxido de carbono y agua obteniéndose un precipitado de diuranato de amonio (ADU). El efluente obtenido es una solución con grandes cantidades de amonio  $7\text{g N-NH}_4^+$ , nitratos  $4\text{g/l N-NO}_3^-$ , metanol y  $\text{UO}_2^{2+}$   $300\text{ ppm de U}$  (Dioxitek S.A). Estos, deben ser tratados y eliminados del efluente de acuerdo con la legislación y normativa vigente y un acuerdo entre la empresa y la provincia de Formosa.

Los tratamientos efectuados actuales, son procesos fisicoquímicos, de destilación-condensación-coagulación-floculación (Condorchem) (1-«Tratamiento de aguas residuales y emisiones atmosféricas» 2016), este tipo de tratamiento requiere un alto consumo energético, y su costo de instalación y operación es alto. En este trabajo se realizó un tratamiento con efluente real bajo las tecnologías biológicas de la nitrificación y desnitrificación para remover sustancias nitrogenadas con las cuales se obtuvo agua con calidad para la recirculación.

**Palabras Clave:** Biorremediación, minería del uranio, recuperación de agua.

## ABSTRACT

The process of obtaining uranium concentrate begins with a filtration, extracting the mineral, converting it into a solution of uranyl nitrate, which is then reacted with ammonia, carbon dioxide and water to obtain a precipitate of ammonium diuranate (ADU). The effluent obtained is a solution with large amounts of ammonium  $7\text{g N-NH}_4^+$ , nitrates  $4\text{g / l N-NO}_3^-$ , methanol and  $\text{UO}_2^{2+}$  with about  $300\text{ppm}$  (Dioxitek S.A). These must be treated and disposed of in the effluent in accordance with current legislation and regulations and an agreement between the company and the province.

The current treatments are physical-chemical processes, distillation-condensation-coagulation-flocculation (Condorchem) (1-«Wastewater treatment and atmospheric emissions» 2016), this type of treatment requires a high energy consumption, and its installation costs and operation are high. In this work, a real effluent treatment

was carried out under the biological technologies of nitrification and denitrification to remove nitrogenous substances to get quality water for recirculation.

**Keywords:** Bioremediation, uranium mining, water recycling.

## INTRODUCCIÓN

El ciclo biogeoquímico de nitrógeno es una de los más importantes del planeta, y ha sido alterado en los últimos siglos por la actividad industrial y el desarrollo antropogénico (2). Las aguas residuales con alto contenido de nitrógeno son producidas por varios tipos de industrias, entre ellas la nuclear (Dioxitek S.A). La problemática en torno a las descargas de efluentes con alta carga de nitrógeno implica efectos ambientales tales como la eutrofización de lagos y ríos, la contaminación de napas freáticas, entre otros. La empresa Dioxitek S.A. tiene como proyecto, la instalación de una nueva planta de uranio en la provincia de Formosa (3), para lo cual requiere por un acuerdo previo, una descarga líquida cero, por lo que la recuperación del agua sería uno de los desafíos más importantes. Para ello, las sustancias nitrogenadas, el metanol y el uranio deben ser removidos de manera de obtener un agua de calidad industrial, y así recircularla como agua de proceso.

Diferentes métodos han sido reportados para el tratamiento de estos contaminantes (4)(5), los más utilizados han sido los fisicoquímicos, y los biológicos. Sin embargo, estos últimos, dadas las dificultades y desconfianza que existe en las tecnológicas biológicas, no han sido implementados a escala industrial en la industria nuclear.

La industria nuclear además de generar residuos con alto contenido de nitrógeno, requiere la remoción de uranio residual bajo un tratamiento que permite retener la totalidad del compuesto. Actualmente tiene como opción un procesamiento fisicoquímico ofrecido por la empresa Condorchem de descarga líquida cero (ZLD), este proceso requiere de grandes gastos energéticos y costos de instalación. Dentro del proceso se requieren de una bomba de potencia de vacío, equipos de condensación y destilación, los cuales deben construirse de materiales costosos.

Por su parte, los procesos biológicos no requieren de grandes costos energéticos para su operación ya que la catalización es ejercida por

microorganismos, a temperatura y presión atmosférica (6). Su construcción no requiere de materiales costosos, y como gasto operativos se destacan la potencia de bombeo y aireación. Este tipo de tecnología además de remover el nitrógeno y metanol, podría biosorber el uranio y así tener un agua apta para recirculación y por ende, una descarga líquida cero.

Los resultados mostraron una eliminación total de las sustancias nitrogenadas, una reducción significativa del metanol, biosorción de uranio y como producto se obtuvo un agua con calidad industrial, que podría ser totalmente recuperada.

### Parte experimental

A partir de muestras de efluentes real de la empresa se procedió a aplicar un modelado obtenido previamente (7-Venturini 2018) en ensayos semicontinuos, el modelo contiene datos de las cinéticas bacterianas tales como: la tasa de crecimientos ( $\mu$ ), el consumo de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y estudios de inhibición en una escala de trabajo de 5 lts. El monitoreo del proceso a lo largo de las 2 fases se controló mediante ORP, pH y  $\text{pO}_2$ . Este último dato fue obtenido mediante la linealización descripta por Ciudad (8-Ciudad 2006)

En la nitrificación se estudió de consumo de  $\text{O}_2$ . Se estableció el control del proceso mediante un método dinámico de manera de evaluar el proceso en continuo (3-Ciudad 2006) y con ello monitorear en línea junto consumo de carbonatos (1M). Se mantuvo el pH en torno a un valor de 7,2. La ecuación linealizada se muestra en la ecuación 1) y el consumo de carbonatos por medio de la ecuación NAT. La cinética obtenida utilizada para el seguimiento y posterior escalado se muestra en la ecuación 1)

$$\mu = \left\{ (279 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot \text{dia}) \cdot [0,83 * (7,2 - \text{pH})] * \left[ \frac{\text{OD}}{(\text{K}_{\text{SOD}} + \text{OD})} \right] \cdot \left( \left[ \frac{\text{S}(\text{N}-\text{NH}_4^+)}{(\text{K}_{\text{S}} + \text{N}-\text{NH}_4^+) \left( 1 + \left( \frac{\text{HNO}_2}{1,25} \right) \right)} \right] \right) \cdot \frac{Y_2}{S} \right\} (1)$$

La desnitrificación se monitoreo por ORP y pH de acuerdo la bibliografía. La cinética de crecimiento se estudió de acuerdo al modelo de tasa de dosis y se modelo en base al ORP y pH, la ecuación 2) describe el proceso de desnitrificación implementado.

$$\mu = u_{\text{max}} \cdot \left[ \frac{C_{\text{mol}}}{C_{\text{mol}} + K_{\text{mol}}} \right] \cdot [(7 - \text{pH})] \cdot [(0,8) \cdot (-1,13) \cdot \left( \frac{0,059}{5} \right) \cdot \text{Log}_{10} \left[ \frac{(\text{NO}_3^-)^{1/5}}{(\text{OH}^-) \cdot (C_{\text{mol}})^5} \right]] (2)$$

Los estudios se realizaron en 2 fases según se describe en la tabla

Tabla 1: Parámetros de operación de los reactores Aeróbico y Anaeróbico

Componente	Máximo	Mínimo	Componente	Máximo	Mínimo
Amonio	900	500	Amonio	900	600
	mg/l			mg/l	
Nitrito	200	-	Nitrito	300	10
DQO	0% v/v	-	DQO	1% v/v	-
pH	7,4	7	pH	7,4	7
Temperatura	36	18	Temperatura	36	18
Uranio	-	-	Uranio	600	300

Las sustancias nitrogenadas y la DQO se determinaron por espectrofotometría según Métodos Normalizados de Aguas Residuales (4).

El reactor aeróbico utilizado es Sartorius®, provisto con sensores de oxígeno, pH y bombas peristálticas para controlar el proceso.

Secuencialmente y a continuación de la nitrificación, se realizó la desnitrificación para la eliminación de  $\text{NO}_3^-$ . El seguimiento de este ión se realizó por determinaciones espectrofotométricas. Se monitoreó ORP y pH, ambos en forma on-line y el pH fue regulado manualmente con el agregado de HCl 1M a largo del ensayo. En esta etapa se le adicionó al reactor un buffer con fosfato de sodio 0,1 molar para mantener un pH de valor 7,4. Este aporte extra no influyó en el valor final del ORP.

La desnitrificación se realizó un reactor de 1 litro, 4 veces menor al de nitrificación ya que se consideró que la velocidad cinética de este proceso es 4 veces más alta que en la nitrificación. y la medición de pH y ORP se realizó a través de sensores Mettler Toledo.

Al final del ensayo se tomó una muestra de 1 litro de la salida del reactor de desnitrificación y se agregó hipoclorito de sodio comercial (lavandina) con el fin de desinfectar y luego se agregó una punta de espátula de  $\text{FeCl}_3$  a fin de decantar la materia orgánica soluble.

## Resultados y Discusión

### Proceso Fase 1.

En la primera etapa se trabajó con condiciones controladas de carga de  $\text{N-NH}_4^+$ , utilizando un medio sintético. Se operó con parámetros óptimos previamente determinados de crecimiento tales como: ORP > 100mv (SHE); pH entre 7.2 y 7.8; Temperatura de 25°C, Concentración de  $\text{O}_2$  > 0,2 mg/l.).

Se observa que bajo este tipo de carga de trabajo, la nitrificación tuvo un pico de N-NO<sub>2</sub>- en la hora 100, hora en la que se observa que el NO<sub>3</sub>- (N- NO<sub>3</sub>-) llega a un máximo. En ese momento no se observó inhibición por ácido nítrico

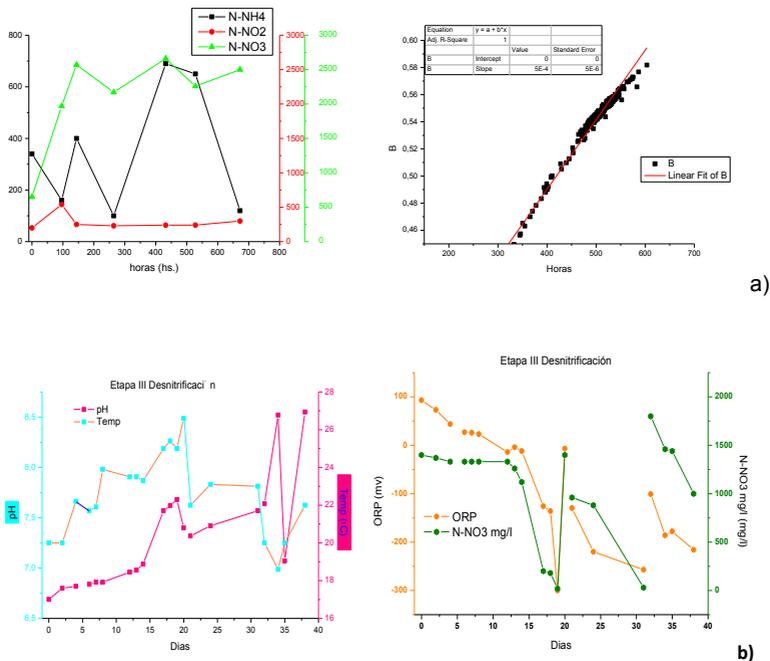


Figura 1. Fase I: Aclimatación de los cultivos aeróbicos y anaeróbicos para la biorremediación de efluentes de la industria nuclear. A) nitrificación b) desnitrificación

## Proceso Fase II:

El proceso fue sólido en términos de la transformación del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, excepto en un ciclo en donde se acumuló nitrito. En el resto del procedimiento no se aprecia acumulación de nitritos (figura 2). Debido a que el proceso es de semicontinuo, de carga y descarga, el nitrato se acumula en el sistema pero no influye en la cinética.

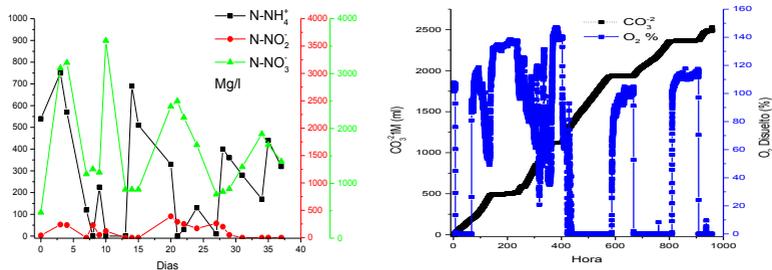


Figura 2. Fase 2: Nitrificación a) evolución de la transformación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> b) seguimiento por pO<sub>2</sub> y consumo de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Referente a la desnitrificación, el ORP mostró ser una forma del seguimiento de la variación de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En la primera etapa hasta la hora 300, no se observan cambios, pero después de este primer ciclo las bajas son aceleradas.

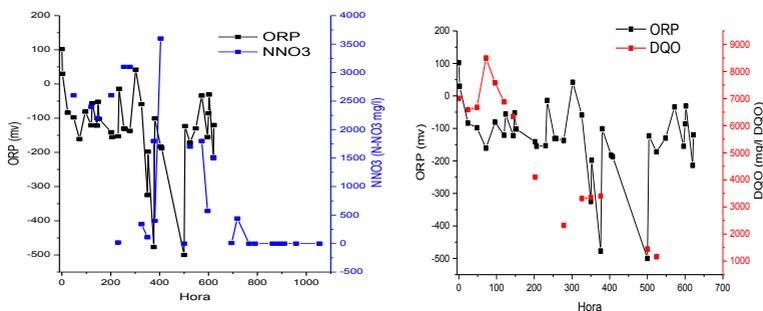


Figura 3. Fase 2: Desnitrificación, relación de seguimiento por ORP de la DQO y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

En la figura 3, se constata que la correlación entre ORP y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es muy similar lo que nos permite tener un seguimiento *on-line* del proceso. Se observa en la misma como la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se mantiene a valores de 1400 mg/l N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y un ORP en valores positivos, hasta que se produce un quiebre en el día 12, en los ambos valores descienden a valores negativos.

En la etapa de desinfección y decantación se esperaba una baja

de la DQO dado que el remanente de la materia orgánica soluble, se transforma en materia decantable, produciendo la recuperación de un agua con los valores óptimos para su utilización industrial. Los resultados se muestran en la figura 4. La remoción de DQO fue aceptable, dejando un remanente de DQO menor a  $100\text{mg O}_2/\text{l}$



Figura 4. Recuperación final de agua para reutilización del proceso.

## Conclusión

La aplicación de la nitrificación-desnitrificación, mostró tener buena performance con respecto a la adaptación a los efluentes de la industria nuclear a largo del tiempo en escala de 4 litros/ 1 litro con rendimientos que muestran su posible implementación a escala piloto.

El monitoreo a través del consumo de oxígeno y la adición de carbonato para el mantenimiento del pH, mostró ser una herramienta útil para el seguimiento *on-line* de la nitrificación. En términos de eficiencia se obtuvo más del 98% de conversión por catálisis bacteriana de amonio a nitrato. La tasa máxima de remoción obtenida fue de  $300\text{mg}/\text{l.día}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ .

Referente a la desnitrificación el ORP mostró ser una buena herramienta para el monitoreo *on-line* de la disminución de nitratos.

En término de costos, la remoción de amonio mostró un gran avance en términos de consumo energético con respecto a la tecnología implementada por Condorcherm, y a su vez se obtendría subproductos de interés comercial.

La integración de los procesos, logro remover todos los contaminantes del efluente: nitrógeno y DQO También se logró obtener un

agua en condiciones razonables para un tratamiento fisicoquímico de ablandamiento para su reutilización industrial. El residuo sólido al cabo de 40 días solo dejó un volumen de 250ml en peso húmedo.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1- «Tratamiento de aguas residuales y emisiones atmosféricas». s. f. Accedido 20 de junio de 2016. <http://condorchem.com/es/>.
- 2-<http://web.ecologia.unam.mx/oikos3.0/index.php/todos-los-numeros/numeros-anteriores/185-nitrogeno-y-actividades-humanas>
- 3-<http://www.dioxitek.com.ar/cs/270/16458/nueva-planta-uo2>
- 4- Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. De Santos Diaz, 2002. ISBN-13: 978-8479780319
- 5- Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries. VTT Technical Ltd. ISBN:978-951-38-8319 (URL:<http://www.vttresearch.com/impact/publications>)
- 6- Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review. Andrea G. Capodaglio, Petr Hlavínek, Massimo Raboni. Rev. Agua vol.10 no.3 Ambient. Taubaté July/Sept. 2015. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1618>
- 7- Advances in wastewater nitrogen removal by biological processes: state of the art review. Andrea G. Capodaglio, Petr Hlavínek, Massimo Raboni. doi:10.4136/ambi-agua.1772 Received: 06 Oct. 2015; Accepted: 28 Mar. 2016.
- 8- VENTURINI, M; SILVA PAULO, P.; CURUTCHET, G.; PIZARRO, R.  
Nitrification of industrial nuclear effluent using whole bacterial cell immobilization  
Environmental Biotechnology and Engineering Advances 2016. Año: 2018; p. 716 - 726
- 8-Gustavo Ciudad. «NITRIFICACION VIA NITRITOEN REACTORES DE DISCOS ROTATORIOS BAJO DOS MODALIDADES DE OPERACIÓN: CONTINUAY SECUENCIADA». TESIS DOCTORAL 2007. U. DE LA FRONTERA, CHILE. [http://www.doctoradorrn.ufro.cl/index.php?option=com\\_docman&task=doc\\_download&gid=8](http://www.doctoradorrn.ufro.cl/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=8)