

PROYECTO
DESARROLLO DE UN SENSOR ELECTROQUÍMICO PORTÁTIL Y DE BAJO COSTO COMO
HERRAMIENTA DE CONTROL DE SISTEMAS ACUÍFEROS EN ZONAS REMOTAS IMPACTADAS
POR PROCESOS MINEROS

INFORME DE RESULTADOS

CONVOCATORIA
CONCURSO DE INNOVACIÓN EN LA MINERÍA EN LOS PAÍSES ANDINOS
-PROGRAMA MINSUS

ELABORÓ
SANTIAGO QUICENO
PAUBLA ANDREA GALLEGO LÓPEZ
NEFER MIRANDA LLORENTE

PROFESOR GUÍA
NÉSTOR RICARDO ROJAS REYES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, SEDE MEDELLÍN

ASESORES
SANDRA NAVARRO GALLÓN
CARLOS SALAZAR
DANILO ECHEVERRY

Fecha de elaboración del Informe
13 de enero de 2021

RESUMEN

Según el Plan Estratégico de Desarrollo de Colombia, la minería es el principal motor del desarrollo productivo del país¹. Las cifras dan cuenta del peso que esta industria tiene en la economía nacional, con aportes de hasta el 2% al PIB, 12% de la inversión extranjera, 27% de las exportaciones nacionales y generación de alrededor de 1250000 empleos^{2,3}. A pesar de los grandes beneficios, el uso indiscriminado de mercurio durante las prácticas de la minería artesanal y de pequeña escala (MAPE) del oro en Colombia, lo ubican como el primer país que provoca más emisiones de mercurio en agua dulce en todo el mundo. El mercurio es uno de los químicos que causan mayor preocupación para la salud pública y la integridad de los ecosistemas impactados⁴ y es particularmente, el que más se usa en la MAPE del oro. Solo en Colombia se liberan alrededor de 90 Ton/año, provenientes de MAPE en 12 de sus 32 departamentos, especialmente en regiones rurales donde las alternativas económicas son sumamente limitadas⁵. En estas comunidades remotas, muchas veces con difícil acceso, el control de la calidad del agua representa un gran desafío ya que los métodos convencionales para la monitorización medioambiental demandan, no solo protocolos estrictos para el muestreo, sino también, laboratorios con infraestructura especializada e instalada en las principales ciudades del país⁶. Por lo tanto, es clara la necesidad que existe de desarrollar tecnologías analíticas rápidas y confiables, que sean fácilmente ejecutables por usuarios no calificados y que permitan, además, una recopilación de datos en tiempo real en el sitio de muestreo. Una potencial alternativa que podría superar estos desafíos, es el uso de metodologías analíticas basadas en electroquímica. Entre sus principales ventajas están su precisión, sensibilidad, la posibilidad de implementarlas en equipos pequeños, portátiles y una versatilidad que posibilita la detección simultánea de múltiples analitos *in situ*. En este proyecto se realizó el diseño y validación de un método electroquímico de alta sensibilidad, basado en electrodos serigrafiados y un potenciostato portátil, para uso en la detección cuantitativa de mercurio presente en aguas superficiales de sitios remotos.

Se usaron electrodos serigrafiados (SPE) de carbono IS-C y de oro IS-W1-3.C1.RS.35 comerciales (PalmSens), los cuales estuvieron compuestos de tres electrodos (carbono u oro como electrodo de trabajo y contraelectrodo, y plata como electrodo de referencia), impresos en tirillas de poliéster. Los SPE de carbono fueron modificados en su superficie con nanopartículas de oro (AuNPs) con el propósito de mejorar su desempeño analítico y reducir los costos del sensor. Las mediciones electroquímicas se realizaron en un potenciostato PalmSens4 con software PSTrace 5.8 (PalmSens) para todos los análisis de EIE, CV y SWASV. La optimización de los parámetros de trabajo: metodología electroquímica, electrolito soporte, condiciones de acondicionamiento y deposición, efecto de la agitación de la celda electroquímica, entre otros aspectos, permitió establecer las condiciones de trabajo más favorables y validar la metodología contra el método EPA – 7473 por espectrofotometría de absorción atómica, acreditado por un laboratorio ambiental. Dentro de los objetivos del proyecto también se el diseño y construcción del prototipo de un potenciostato compacto, portable y con bajo consumo de energía, que permitiera realizar mediciones en campo. El instrumento se basó en una tarjeta de desarrollo TENSY 4.0 que contiene un microcontrolador ARM Cortex-M7, y un chip (interfaz electroquímica) ESPICO-ALL-822 comercial (PalmSens BV), que una vez integrados permitieron adquirir la señal analítica producida por los elementos de interés. Por la variedad de funciones que soporta la interfaz electroquímica, este es un prototipo que puede ser utilizado como un instrumento de propósito general para el estudio de procesos redox, no solo a nivel de laboratorio sino también para el monitoreo ambiental y estudio de procesos moleculares para investigación y desarrollo. Por lo que el dispositivo diseñado puede ser implementado no solo para para este proyecto, sino también para procesos afines.

Después de un estudio sistemático y la caracterización mediante SEM-EDS, se encontró la mejor metodología para depositar una capa uniforme de AuNPs con un 99% de pureza en la superficie de los SPE de carbono y se logró un aumento del área superficial. Las pruebas electroanalíticas demostraron, además, el aumento significativo de la intensidad eléctrica, el declive de la resistencia al flujo electrónico y un aumento de la sensibilidad para la detección de Hg^{2+} , como consecuencia de la nanoestructuración de la superficie de los SPE con oro. No obstante, a pesar de alcanzar mediciones de Hg^{2+} por debajo de los niveles máximos permitidos por la EPA para agua potable⁷, las lecturas con diferentes electrodos para una misma concentración de analito presentaron baja repetibilidad en las señales adquiridas. Esta variabilidad se intentó reducir realizando el proceso de electrodeposición de oro de manera estandarizada y sincronizada usando un multiplexor MUX-R2 (PalmSens). A pesar de ello, los resultados hasta el momento hacen inviable la validación del método con estos electrodos modificados. En consecuencia, se continuó trabajando con los SPE de oro comerciales para la validación de la metodología de análisis, con base en los parámetros optimizados con los SPE de carbono modificados. Los resultados de la validación del método analítico demostraron cumplir con los

parámetros de *linealidad*, para el rango de 0,5 a 10,0 ppb de Hg^{2+} con un coeficiente de correlación $R=0,999$. *Precisión*, en calidad de *repetibilidad* con un $\%CV=12,2\%$ y en calidad de *precisión intermedia* con un $\%CV=18,283\%$. El *límite de detección* se estimó en 0,3 ppb y el *límite de cuantificación* en 0,5 ppb de Hg^{2+} . La evaluación de la *robustez* demostró que el método es sensible a cambios de pH, por lo que es necesario controlar este parámetro durante el análisis.

En conclusión, nuestros resultados demostraron el desarrollo y aplicación de una tecnología analítica precisa, sensible e innovadora, en condiciones de laboratorio. La siguiente fase de evaluación consistirá en validar la metodología y su implementación con el potencióstato prototipo en un entorno real, directamente en fuentes hídricas destinadas para consumo y abastecimiento humano de poblaciones cercanas a entables mineros artesanales, o localizadas aguas abajo de los mismos.

Finalmente, gracias al conocimiento adquirido durante los cursos ofrecidos por el Programa Minsus, se hace más fácil para el equipo desarrollador trazar una hoja de ruta que de continuidad a esta innovación, en búsqueda del alistamiento técnico-comercial. Para ello identificamos que es clave iniciar con el fortalecimiento y formalización de la alianza con la que se cuenta actualmente entre el sector productivo y la academia, la cual facilitará el desarrollo de un plan de negocio en el que la unión de las capacidades instaladas y la búsqueda conjunta de recursos viabilizará la transferencia de la tecnología, y en últimas, su implementación por la población interesada.

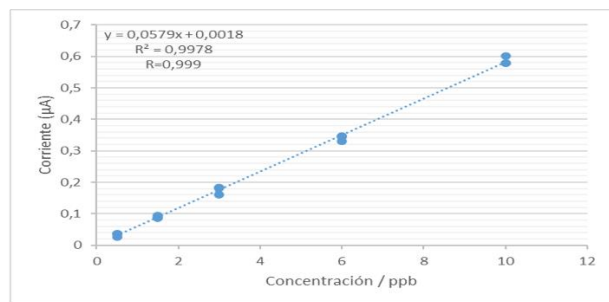
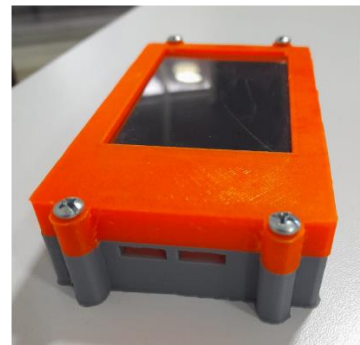
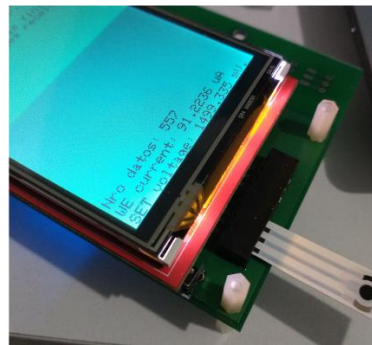


Fig. Curva de calibración de Hg^{2+} en un rango de 0,5 a 10,0 ppb.



Referencias

1. Ospina, *et al.* (2021). *Tecnológicas*, 24(50), e1683-e1683.
2. ACM. (s. f.). (2020). *Economía*. Asociación Colombiana de Minería.
3. El Tiempo. (2020). <https://www.eltiempo.com/mas-contenido/las-cifras-mas-importantes-de-la-mineria-en-colombia-538715>
4. WHO. (2017). *Mercury and health*. World health organization. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>
5. Cabezas, Y. I. C. (2020). *Doctoral dissertation*, Colorado School of Mines.
6. Bernalte, *et al.* (2020). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 307, 127620.
7. Ministerio de la protección social. Ministerio de Ambiente, vivienda y desarrollo territorial. Resolución 2115 del 22 de junio de 2007. https://scj.gov.co/sites/default/files/marco-legal/Res_2115_de_2007.pdf