

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA**



**TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO ESPECIALIDAD : QUIMICA**

TITULADA

**PRECIPITACIÓN Y REMOCION DE MERCURIO
DE SOLUCIONES CIANURADAS USANDO
SULFURO DE SODIO**

PERTENECIENTE A

BACH. ARTURO MANUEL CAVERO ACUÑA

LIMA PERU

200

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió la influencia de tres variables: concentración de sulfuro de sodio, pH y concentración de cianuro de sodio en la precipitación y remoción de mercurio, de una solución cianurada proveniente de un circuito de lixiviación de oro en pilas, utilizando sulfuro de sodio.

Las pruebas se realizaron en dos etapas: primera, estudio de la influencia de variables, y segunda, estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.

En la primera etapa, se estudió la influencia de las tres variables antes mencionadas en la precipitación de sulfuro mercúrico.

Con el mejor resultado de las pruebas anteriores y consideraciones de operación, se realizaron las pruebas de la segunda etapa, para estudiar la estabilidad del precipitado de mercurio; se utilizó cloruro férrico como coagulante para la remoción del precipitado de mercurio.

El rango de valores estudiado para las tres variables fue: $[S^-]/[Hg^{2+}]$: 0.66 – 2.65 , pH : 8.5 – 12 , $[NaCN]$: 10 – 100 ppm.

Los mejores resultados en la precipitación y remoción de mercurio se obtuvieron a un pH de 8.5, a una concentración de cianuro de sodio de 10 ppm y a una relación molar de sulfuro a mercurio de 0.66; concluyéndose que es posible obtener valores entre 2 y 5 ppb de mercurio en solución, manteniéndose estable el precipitado de mercurio durante 172 horas.

Quiero agradecer a mis padres y hermanos,

Quiero agradecer a mi esposa e hijas

Por el apoyo y la paciencia que me tuvieron

Para poder culminar mis estudios

Y finalmente concretar el presente trabajo.

Arturo Cavero Acuña

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi agradecimiento a la Dirección de la Escuela Profesional de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo en concretar el presente trabajo de investigación.

Deseo agradecer a mis asesoras la Sra. Mg. Otilia Acha y la Srta. Lic. Patricia Lopez, por su apoyo, asesoría y colaboración en la realización y culminación del presente trabajo de investigación.

Deseo agradecer a las empresas en las que trabajé y continuo trabajando por darle importancia al área de investigación.

A los amigos, compañeros de trabajo y al grupo de investigación que me apoyó de manera directa e indirecta en la realización de esta tesis.

INDICE

Agradecimiento.	i,ii
Indice.	iii
Listado de tablas.	vii
Listado de figuras.	viii
Definición de conceptos.	xi
Resumen.	1
Introducción.	2

CAPITULO I

EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACION

1.1. Planteamiento del problema.	4
1.2. Justificación de la Investigación	6
1.3. Delimitación de la investigación.	7
1.4. Objetivo de la investigación.	8
1.4.1. Objetivo general	8
1.4.2. Objetivos específicos.	8
1.5. Antecedentes de la investigación.	8

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Química del mercurio en soluciones acuosas.	11
2.2. Química del mercurio en soluciones acuosas con contenido de sulfuro.	19
2.3. Estabilidad termodinámica en iones complejos.	23
2.4. Química del mercurio en soluciones cianuradas con contenido de sulfuro.	26
2.4.1. En referencia a la relación molar $[S^-]/[Hg^{2+}]$	26
2.4.2. En referencia al pH.	28
2.4.3. En referencia a $[NaCN]$	29
2.5. Análisis de mercurio por arrastre de vapor frío.	32
2.5.1. Principio del método.	32
2.5.2. Equipos y materiales.	32
2.5.3. Reactivos.	33
2.5.4. Preparación de estándares de calibración.	33
2.5.5. Procedimiento.	33
2.5.6. Cálculos.	34
2.6. Análisis de cianuro libre por titulación con nitrato de plata.	34
2.6.1. Principio del método.	35
2.6.2. Reactivos.	35
2.6.3. Procedimiento.	35

2.6.4. Cálculos.	35
2.6.5. Estandarización de la solución de nitrato de plata.	36
2.7. Análisis de sulfuros.	36
2.8. Análisis de cloruro férrico.	37
2.9. Toxicología del mercurio.	37
2.10. Pruebas con ditiocarbamatos.	44

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales.	46
3.1.1. Caracterización de la muestra.	46
3.1.2. Reactivos.	47
3.1.3. Material de vidrio.	47
3.1.4. Equipos e Instrumentos de laboratorio.	47
3.1.5. Equipos especiales.	47
3.1.6. Otros.	48
3.2. Diseño experimental.	48
3.2.1. Estudio de la influencia de variables.	48
3.2.2. Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.	51
3.3. Procedimiento experimental.	52
3.3.1. Preparación de soluciones.	52
3.3.2. Descripción del arreglo experimental utilizado en la etapa: Estudio de la influencia de variables.	53

3.3.3. Descripción del arreglo experimental utilizado en la etapa: Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.	56
3.4. Resultados.	58
3.4.1. De la etapa: Estudio de la influencia de variables.	58
3.4.2. De la etapa: Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.	63

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

4.1. Análisis de resultados.	65
------------------------------	----

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones.	70
5.2. Recomendaciones.	71

CAPITULO VI

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

6.1. Referencias bibliográficas.	72
----------------------------------	----

ANEXOS

Anexo I : Diseño Factorial.	77
-----------------------------	----

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Porcentaje de las especies HCN y CN ⁻ .	14
Tabla 2.2. Distribución de las especies para [NaCN] = 10 ppm.	17
Tabla 2.3. Distribución de las especies para [NaCN] = 100 ppm.	17
Tabla 2.4. Porcentaje de las especies H ₂ S, HS ⁻ , S ⁼ .	21
Tabla 3.1. Análisis típico de una solución cianurada proveniente De un circuito de lixiviación en pilas.	46
Tabla 3.2. Niveles de estudio de las variables independientes.	49
Tabla 3.3. Matriz del diseño factorial 2 ³ , mostrando los resultados de Concentración de mercurio remanente en solución de las Ocho pruebas por duplicado (16 en total).	50
Tabla 3.4. Resultados de la etapa de estudio de influencia de variables.	59
Tabla 3.5. Resultados de la segunda etapa.	63

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1. Variación de la concentración de cianuro en función del pH.	13
Figura 2.2. Distribución de las especies mercurio-cianuro en función del pH Cuando la $[\text{NaCN}] = 10 \text{ ppm}$.	18
Figura 2.3. Distribución de las especies mercurio-cianuro en función del pH Cuando la $[\text{NaCN}] = 100 \text{ ppm}$.	18
Figura 2.4. Variación de la concentración de sulfuro en función del pH.	21
Figura 3.1. Esquema de la etapa: Estudio de la influencia de variables.	54
Figura 3.2. Esquema de la etapa: Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.	57
Figura 3.3. Mercurio remanente en solución en función de la concentración de cianuro y pH cuando $[\text{S}]/[\text{Hg}^{2+}] = 2.65$.	60
Figura 3.4. Mercurio remanente en solución en función de la concentración de cianuro y pH cuando $[\text{S}]/[\text{Hg}^{2+}] = 0.66$.	60
Figura 3.5. Mercurio remanente en solución en función de la relación molar $[\text{S}]/[\text{Hg}^{2+}]$ y de la concentración de cianuro de sodio cuando el pH = 12	61
Figura 3.6. Mercurio remanente en solución en función de la relación molar $[\text{S}]/[\text{Hg}^{2+}]$ y de la concentración de cianuro de sodio cuando el pH = 8.5	61
Figura 3.7. Mercurio remanente en solución en función del pH y de la relación molar $[\text{S}]/[\text{Hg}^{2+}]$ cuando la concentración de cianuro de sodio es 100 ppm.	62

Figura 3.8. Mercurio remanente en solución en función del pH y de la relación molar $[S^-]/[Hg^{2+}]$ cuando la concentración de cianuro de sodio es 10 ppm.	62
Figura 3.9. Segunda etapa: Mercurio en solución antes y después del tratamiento.	64
Figura 3.10. Segunda etapa: Mercurio en solución antes y después del tratamiento.	64

ANEXOS

Tablas.

Tabla 1.1. Matriz del diseño factorial 2^3 , mostrando los resultados.	80
Tabla 1.2. Efecto de la relación molar de sulfuro a mercurio.	81
Tabla 1.3. Efecto del pH.	82
Tabla 1.4. Efecto de la concentración de cianuro de sodio.	82
Tabla 1.5. Efecto de la interacción entre pH y $[S^-]/[Hg^{2+}]$.	83
Tabla 1.6. Efecto de la interacción entre NaCN y pH.	83
Tabla 1.7. Efecto de la interacción entre NaCN y $[S^-]/[Hg^{2+}]$.	84
Tabla 1.8. Estimación de la varianza.	89
Tabla 1.9. Efectos calculados y desviaciones típicas.	90
Tabla 1.10. Interacción entre pH y $[S^-]/[Hg^{2+}]$.	94
Tabla 1.11. Interacción entre NaCN y $[S^-]/[Hg^{2+}]$.	96
Tabla 1.12. Interacción entre NaCN y pH.	96

Figuras.

Figura 1.1. Medias de los resultados de mercurio remanente en solución.	93
Figura 1.2. Interacción entre $[S^-]/[Hg^{2+}]$ x pH.	93
Figura 1.3. Interacción entre $[S^-]/[Hg^{2+}]$ x NaCN.	95
Figura 1.4. Interacción entre pH x NaCN.	95

DEFINICION DE CONCEPTOS

A continuación se describen los conceptos metalúrgicos utilizados dentro del contexto del presente trabajo de investigación:

- Solución rica: solución cianurada con contenidos de oro que ingresan a Planta.
- Solución barren: solución sin contenidos de oro que sale de la Planta.
- Lixiviación de oro: proceso mediante el cual se disuelve el oro con solución cianurada.
- Pila de lixiviación: lo constituye el mineral sobre una geomembrana de polietileno de alta densidad.
- Lixiviación en pilas: proceso de agregar solución cianurada a un mineral colocado en una pila de lixiviación con el objetivo de lixiviar oro.
- Proceso Merrill-Crowe: proceso mediante el cual a una solución rica se le quitan los sólidos suspendidos y el oxígeno disuelto, para luego agregar zinc metálico, produciéndose la precipitación de oro.
- Ley de oro: concentración de oro en solución.
- Retortear precipitados: consiste en someter los precipitados de oro a una temperatura de 600°C a 700°C durante algunas horas con la intención de secarlo, evaporar el mercurio, etc.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió la influencia de tres variables: concentración de sulfuro de sodio, pH y concentración de cianuro de sodio en la precipitación y remoción de mercurio, de una solución cianurada proveniente de un circuito de lixiviación de oro en pilas, utilizando sulfuro de sodio.

Las pruebas se realizaron en dos etapas: primera, estudio de la influencia de variables, y segunda, estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.

En la primera etapa, se estudió la influencia de las tres variables antes mencionadas en la precipitación de sulfuro mercúrico.

Con el mejor resultado de las pruebas anteriores y consideraciones de operación, se realizaron las pruebas de la segunda etapa, para estudiar la estabilidad del precipitado de mercurio; se utilizó cloruro férrico como coagulante para la remoción del precipitado de mercurio.

El rango de valores estudiado para las tres variables fue: $[S^-]/[Hg^{2+}]$: 0.66 – 2.65 , pH : 8.5 – 12 , $[NaCN]$: 10 – 100 ppm.

Los mejores resultados en la precipitación y remoción de mercurio se obtuvieron a un pH de 8.5, a una concentración de cianuro de sodio de 10 ppm y a una relación molar de sulfuro a mercurio de 0.66; concluyéndose que es posible obtener valores entre 2 y 5 ppb de mercurio en solución, manteniéndose estable el precipitado de mercurio durante 172 horas.

INTRODUCCION

En la actualidad, en la minería de oro, es común el procesamiento de minerales que contienen bajas leyes de oro dispersas en la matriz mediante la lixiviación con soluciones alcalinas de cianuro.

Dependiendo del contenido metálico, los minerales pueden seguir un proceso de molienda cuando se justifica el costo o un proceso de lixiviación en pilas cuando económicamente no se garantiza la molienda.

Un típico circuito de molienda consiste en chancado, molienda, clasificación de tamaños y lixiviación con cianuro de la pulpa. El oro en solución es absorbido sobre carbón activado, luego le sigue la desorción de los metales del carbón activado, regeneración del carbón, electrorefinación y fundición.

Un circuito de lixiviación en pilas (heap leaching) involucra el apilamiento del mineral chancado o tal como sale de mina sobre un área cubierta por un material impermeable de polietileno de alta densidad. La solución de cianuro es rociada sobre el mineral apilado, comenzando así la lixiviación del oro y de otros metales.

La solución percola a través de la pila y es colectada en una poza (poza de solución rica). Luego la solución puede ser tratada con carbón para recuperar el oro (y todos los pasos posteriores antes mencionados); otra opción

es mediante el proceso Merrill-Crowe que consiste en la precipitación de oro con zinc de la solución clarificada y des-oxigenada.

Tanto en el circuito de molienda como en el proceso de lixiviación en pilas, junto con el oro también son lixiviados otros metales tales como plata, cobre, mercurio y compuestos de arsénico, selenio, etc.

En el desarrollo del presente trabajo de investigación se utilizaron conceptos de Química Inorgánica, Química Orgánica, Diseños Experimentales (técnica estadística).

CAPITULO I

EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACION

1.1. Planteamiento del problema

Actualmente en la minería de oro se procesan minerales no solo de alta ley sino también minerales de baja ley. Evidentemente se siguen procesos diferentes según las características mineralógicas, leyes, etc.

En todos los casos, cuando se lixivia oro, también son lixiviados otros elementos como el mercurio, arsénico, cobre, plata, etc. , dependiendo del tipo de mineral, de las concentraciones de cianuro, del pH, etc.; el mercurio se lixivia fácilmente.(1)

La remoción de mercurio de las soluciones en los procesos de cianuración de oro se viene haciendo muy importante en los últimos años tanto en la etapa de operación como en la etapa de cierre de mina. Los niveles en las soluciones alcanzan valores que ocasionan problemas tanto en el aspecto ambiental como en el proceso de refinación.

El mercurio tanto en solución como al estado metálico se presenta como un gran problema ambiental por una variedad de razones y como resultado, se aplican límites permisibles muy bajos en las descargas.

Actualmente el proceso de remoción de mercurio involucra el retorteo de los precipitados de oro (en un proceso Merrill-Crowe). En estos precipitados el mercurio se encuentra en estado metálico y es evaporado por efecto de la temperatura, luego condensado.

Sin embargo, aún cuando este proceso requiere de equipos especiales para lograr evitar problemas ambientales, siempre se pueden presentar niveles de contaminación tanto ambiental como en el personal que trabaja en refinería.

Diferentes autores han estudiado el problema de la eliminación del mercurio en los procesos de cianuración. Varios procedimientos y reactivos se han desarrollado al respecto. Este conocimiento representa el gran esfuerzo por evitar el problema ambiental.

En esta investigación, se ha estudiado un procedimiento para precipitar el mercurio de las soluciones cianuradas con sulfuro de sodio, que si bien es cierto no es un proceso nuevo, se ha enfocado en forma diferente y se han realizado algunas modificaciones.

1.2. Justificación de la Investigación

Tres puntos pueden señalarse como importantes para justificar un estudio de precipitación y remoción de mercurio: seguridad del trabajador, medio ambiente y el aspecto económico.

Desde el punto de vista de seguridad del trabajador, en un proceso Merrill-Crowe, se puede generar vapor de mercurio durante todo el proceso de manipuleo y retorteo del precipitado. Normalmente el personal que labora en refinería está obligado a usar respiradores y en algunos casos un sistema rotativo es usado, mediante el cual los trabajadores son cambiados de área fuera de refinería cuando se detectan algunos niveles altos de mercurio en la sangre y orina.

Desde el punto de vista ambiental, cuando llega la etapa de cierre de mina, la zona debe ser restaurada, para lo cual la pila debe ser tratada con el objetivo de disminuir las concentraciones de cianuro y metales pesados dentro del mineral lixiviado. Estas soluciones pueden convertirse en problemas ambientales. Así mismo, durante la operación normal, en ciertas ocasiones se

hace necesario evacuar agua al medio ambiente, para lo cual previamente es necesario tratarla, entre otras cosas, por mercurio.

Desde el punto de vista económico, en un proceso Merrill-Crowe, la presencia de grandes cantidades de mercurio (>50 g/TM) disminuye la eficiencia de precipitación de oro con zinc (2, 3), lo que representa un incremento de costo tanto por consumo de reactivos como por disminución de eficiencia.

1.3. Delimitación de la investigación

El presente trabajo de investigación está enmarcado dentro del concepto de preservar el medio ambiente y la seguridad del personal que labora en las compañías mineras.

Es una investigación experimental aplicada a las condiciones de operación de lixiviación en pilas.

El estudio se centra en la precipitación y remoción de mercurio de las soluciones cianuradas provenientes de la pila de lixiviación.

Se estudió el proceso de precipitación de sulfuro de mercurio manteniendo una concentración de sulfuro constante en el sistema en todo momento.

1.4. Objetivo de la Investigación

1.4.1. Objetivo General

Establecer un procedimiento hidrometalúrgico para disminuir la concentración de mercurio de soluciones cianuradas.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Precipitación y remoción del mercurio presente en la solución rica proveniente de una pila de lixiviación utilizando sulfuro de sodio y cloruro férrico.
- Evaluación de la estabilidad del precipitado de mercurio en un proceso continuo.

1.5. Antecedentes de la Investigación

Existen diferentes procedimientos investigados con el objetivo de remover el mercurio de soluciones cianuradas:

- Cementación de mercurio con zinc. (4)

En una planta Merrill-Crowe se produce la precipitación de oro con zinc mediante un proceso redox, para lo cual previamente se le dan las condiciones a la solución, las que consisten en bajo contenido de sólidos suspendidos y bajo contenido de oxígeno disuelto; junto con el oro también precipitan otros metales que

forman complejos con cianuro, como plata, mercurio, etc. En el caso del complejo cianurado de mercurio, cuando se agrega zinc metálico en polvo, se produce un proceso redox, mediante el cual el zinc se oxida a Zn^{2+} y el mercurio en solución se reduce a Hg^0 .



Este procedimiento es el que se emplea actualmente en las operaciones que utilizan el proceso Merrill-Crowe, para remover mercurio de las soluciones cianuradas, generándose mercurio metálico. Sin embargo, la generación de mercurio metálico se presenta como un problema debido a los efectos tóxicos y medio ambientales relacionados con su manipuleo; por este motivo, se hace necesario un procedimiento alternativo que no genere mercurio metálico, tal como el que se plantea en el presente trabajo de investigación.

- Precipitación de mercurio de soluciones cianuradas usando CaS , Na_2S y otros sulfuros inorgánicos. (4, 5)

Estos estudios sirvieron de base para el presente trabajo de investigación; en estos trabajos se adicionó el sulfuro correspondiente a soluciones con contenido de minerales en suspensión (pulpas) y no se retiró el precipitado de mercurio, sino que continuó en el sistema; el efecto anterior logró re-disolver el

precipitado de mercurio, obteniéndose una baja eficiencia en la precipitación de mercurio durante el proceso.

Las reacciones en este caso son las mencionadas en el capítulo correspondiente al marco teórico del presente trabajo de investigación. Estos estudios no estaban completos porque no lograron estabilizar el precipitado de mercurio y tampoco se estudió el efecto de las variables en la precipitación del mercurio.

- Uso de dimetilditiocarbamatos en la precipitación de mercurio de soluciones cianuradas.(6)

Estos reactivos orgánicos permiten precipitar el mercurio hasta en un 99% con excesos entre 10% y 20% del valor estequiométrico. Así mismo, se obtuvieron buenos resultados con respecto a la estabilidad de los precipitados de mercurio durante un periodo de 48 horas. Por otro lado la estabilidad de los complejos cianurados de oro no fue afectada. Sin embargo estudios realizados a escala industrial presentan inconvenientes con respecto a la estabilidad del complejo cianurado de oro. Por otro lado, desde el punto de vista económico, estos reactivos son más caros comparados con los sulfuros inorgánicos.

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Química del mercurio en soluciones cianuradas.

Cuando se disuelve una sal soluble que contiene al ion Hg^{2+} , en una solución acuosa que contiene al ion CN^- , se establecerán diferentes equilibrios formándose complejos sucesivos. Las constantes de formación, para los complejos sucesivos, se enumeran de acuerdo con el número de ligantes que han establecido enlaces coordinados con el ion metálico. Para el caso del ion Hg^{2+} con el ion CN^- , tenemos: (7,8)





donde Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 , son las constantes de formación sucesiva de mercurio con cianuro.

La concentración de cada especie Hg^{2+} , HgCN^+ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ y $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, depende de las concentración de mercurio, concentración de cianuro libre y de las constantes de formación sucesivas

En este punto evaluaremos la dependencia de concentración de cianuro como función del pH:



donde Q_1 es la constante de disociación ácida del ácido cianhídrico. (7)

Considerando que la concentración total de todas las especies de cianuro en solución será:

$$C_{\text{CIANURO}} = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] \quad (2.1.6)$$

Reemplazando (2.1.5) en (2.1.6) y despejando:

$$C_{\text{CIANURO}} = [\text{HCN}] + Q_1 [\text{HCN}]/[\text{H}^+] = [\text{HCN}]\{1 + Q_1/[\text{H}^+]\} \quad (2.1.7)$$

Despejando de (2.1.7) se tiene:

$$[\text{HCN}]/C_{\text{CIANURO}} = [\text{H}^+]/\{[\text{H}^+] + Q_1\} \quad (2.1.8)$$

$$[\text{CN}^-]/C_{\text{CIANURO}} = Q_1/\{[\text{H}^+] + Q_1\} \quad (2.1.9)$$

en donde se aprecia que la concentración de cada especie HCN y CN^- , depende del pH y de la concentración total de cianuro en solución .

En la Figura 2.1., se muestra como varia la concentración de cada especie HCN y CN^- en función del pH, como porcentaje de la concentración total de cianuro en solución C_{CIANURO} .

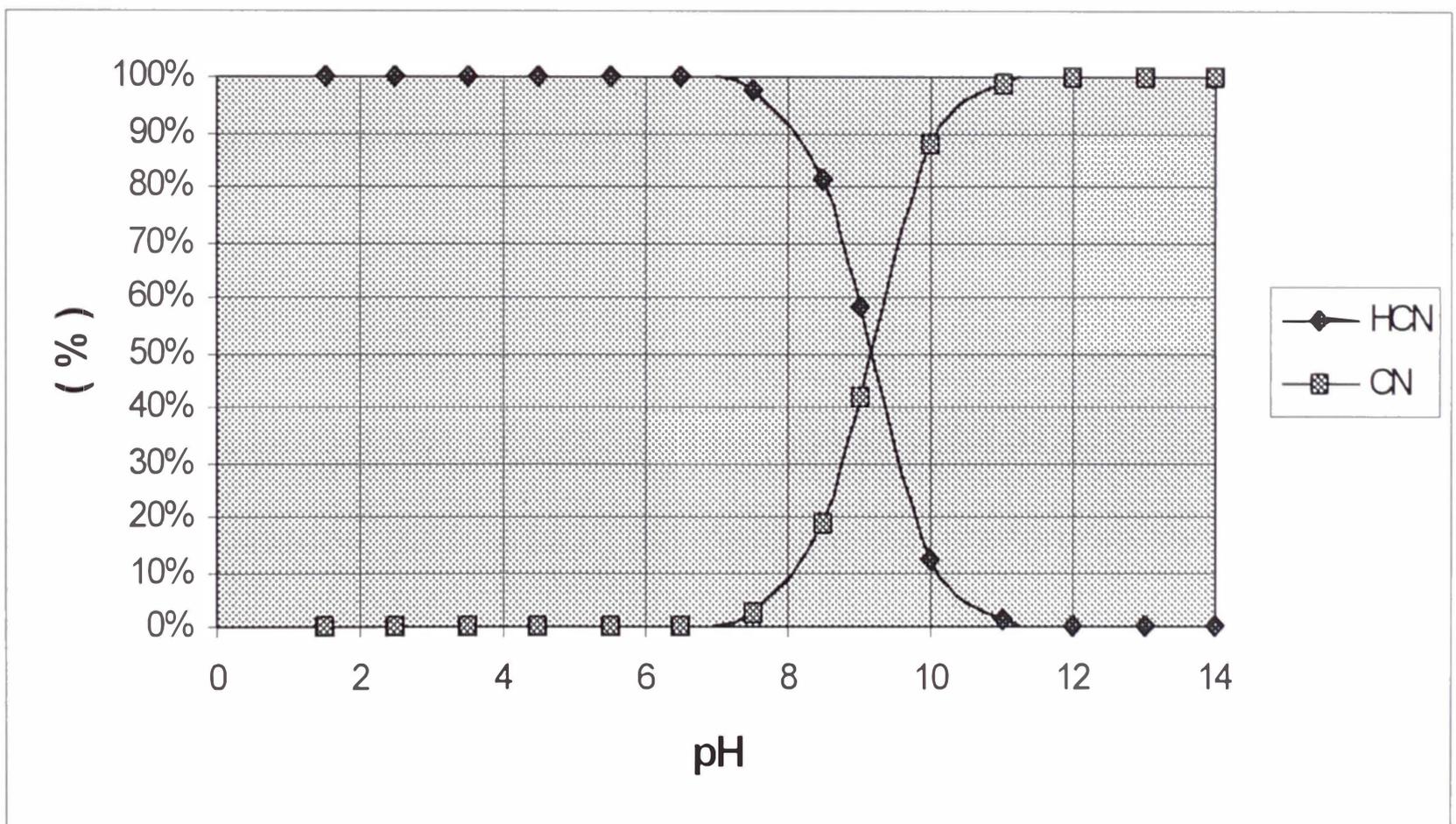


Figura 2.1. Variación de la concentración de cianuro en función del pH.

En la Tabla 2.1., se muestra los porcentajes de cada especie HCN y CN^- para cada pH, obtenidos de la Figura 2.1. :

Tabla 2.1. Porcentaje de las especies HCN y CN⁻.

pH	8.5	12
[HCN]	81%	0%
[CN ⁻]	19%	100%

La Tabla 2.1. nos indica que, del cianuro total agregado al sistema, a pH=8.5 solo el 19% estará como ion cianuro, mientras que a pH=12 todo el cianuro estará como ion cianuro libre.

Una vez establecida la dependencia entre la concentración de las especies de cianuro con el pH, en seguida continuaremos con los equilibrios que se establecen entre el ion Hg²⁺ y el ligante CN⁻. La relación entre la concentración del ion Hg²⁺ que no esta formando complejos con cianuro y la de cualquiera de sus complejos con cianuro se encuentra fácilmente, utilizando el producto de los valores de las constantes de formación sucesiva Q_i, Estos productos se denominan valores β_i, en el que el subíndice indica el número de valores combinados; para el caso del mercurio con cianuro se tiene. (7)

$$\beta_1 = Q_1 = [\text{HgCN}^+]/([\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]) = 10^{17} \quad (2.1.10)$$

$$\beta_2 = Q_1Q_2 = [\text{Hg}(\text{CN})_2]/([\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^2) = 10^{32.8} \quad (2.1.11)$$

$$\beta_3 = Q_1Q_2Q_3 = [\text{Hg}(\text{CN})_3^-]/([\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^3) = 10^{36.3} \quad (2.1.12)$$

$$\beta_4 = Q_1Q_2Q_3Q_4 = [\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]/([\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^4) = 10^{39.0} \quad (2.1.13)$$

Además de existir una concentración de ion Hg²⁺, también se formarán

iones complejos de mercurio con cianuro, de tal manera que el balance materiales puede expresarse de la siguiente manera:

$$C_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCN}^+] + [\text{Hg}(\text{CN})_2] + [\text{Hg}(\text{CN})_3^-] + [\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}] \quad (2.1.14)$$

Las concentraciones individuales de estas especies dependerán fuertemente de la concentración del ion CN^- y de las constantes de formación sucesivas. Una relación particularmente importante es la razón de la concentración total de mercurio C_{Hg} a la del mercurio que no está formando complejos con cianuro, la cual se puede encontrar mediante el empleo de las expresiones β_i , despejando cada una de las especies de las ecuaciones (2.1.10) a (2.1.13) y reemplazándolas en (2.1.14), se obtiene:

$$C_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}] + Q_1[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-] + Q_1Q_2[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^2 + Q_1Q_2Q_3[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^3 + Q_1Q_2Q_3Q_4[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^4 \quad (2.1.15)$$

y dividiendo (2.1.15) entre la concentración de $[\text{Hg}^{2+}]$, se tiene:

$$F_0 = C_{\text{Hg}}/[\text{Hg}^{2+}] = 1 + Q_1[\text{CN}^-] + Q_1Q_2[\text{CN}^-]^2 + Q_1Q_2Q_3[\text{CN}^-]^3 + Q_1Q_2Q_3Q_4[\text{CN}^-]^4 \quad (2.1.16)$$

Para indicar la fracción de Hg^{2+} que permanece sin formar complejos con cianuro, se usa el recíproco de F_0 :

$$\alpha_0 = [\text{Hg}^{2+}]/C_{\text{Hg}} = 1/F_0 \quad (2.1.17)$$

La fracción de $[\text{HgCN}^+]$ se denota:

$$\alpha_1 = [\text{HgCN}^+]/C_{\text{Hg}} \quad (2.1.18)$$

Para obtener el valor de α_1 , se despeja de la ecuación (2.1.10):

$$[\text{HgCN}^+] = [\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]Q_1 \quad (2.1.19)$$

y reemplazando (2.1.19) en (2.1.18):

$$\alpha_1 = [\text{HgCN}^+]/C_{\text{Hg}} = Q_1[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]/C_{\text{Hg}} = Q_1[\text{CN}^-]/F_0 \quad (2.1.20)$$

De igual forma se procede para las siguientes α_2 , α_3 y α_4 , obteniéndose:

$$\alpha_2 = [\text{Hg}(\text{CN})_2]/C_{\text{Hg}} = \beta_2 [\text{CN}^-]^2/F_0 \quad (2.1.21)$$

$$\alpha_3 = [\text{Hg}(\text{CN})_3^-]/C_{\text{Hg}} = \beta_3 [\text{CN}^-]^3/F_0 \quad (2.1.22)$$

$$\alpha_4 = [\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]/C_{\text{Hg}} = \beta_4 [\text{CN}^-]^4/F_0 \quad (2.1.23)$$

En la tablas 2.2. y 2.3., se muestra la distribución de las especies Hg^{2+} , HgCN^+ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ y $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, para concentraciones cianuro de sodio de 10 y 100 ppm y para pH 8.5 y 12, respectivamente.

Tabla 2.2. Distribucion de especies para [NaCN] = 10 ppm.

pH	8.5	12
Hg^{2+}	0%	0%
HgCN^+	0%	0%
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	81%	41%
$\text{Hg}(\text{CN})_3^-$	18%	50%
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	1%	10%

Tabla 2.3. Distribucion de especies para [NaCN] = 100 ppm.

pH	8.5	12
Hg^{2+}	0%	0%
HgCN^+	0%	0%
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	3%	25%
$\text{Hg}(\text{CN})_3^-$	33%	56%
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	64%	20%

En las Figuras 2.2. y 2.3., se muestran los resultados de las Tablas 2.2. y 2.3. respectivamente.

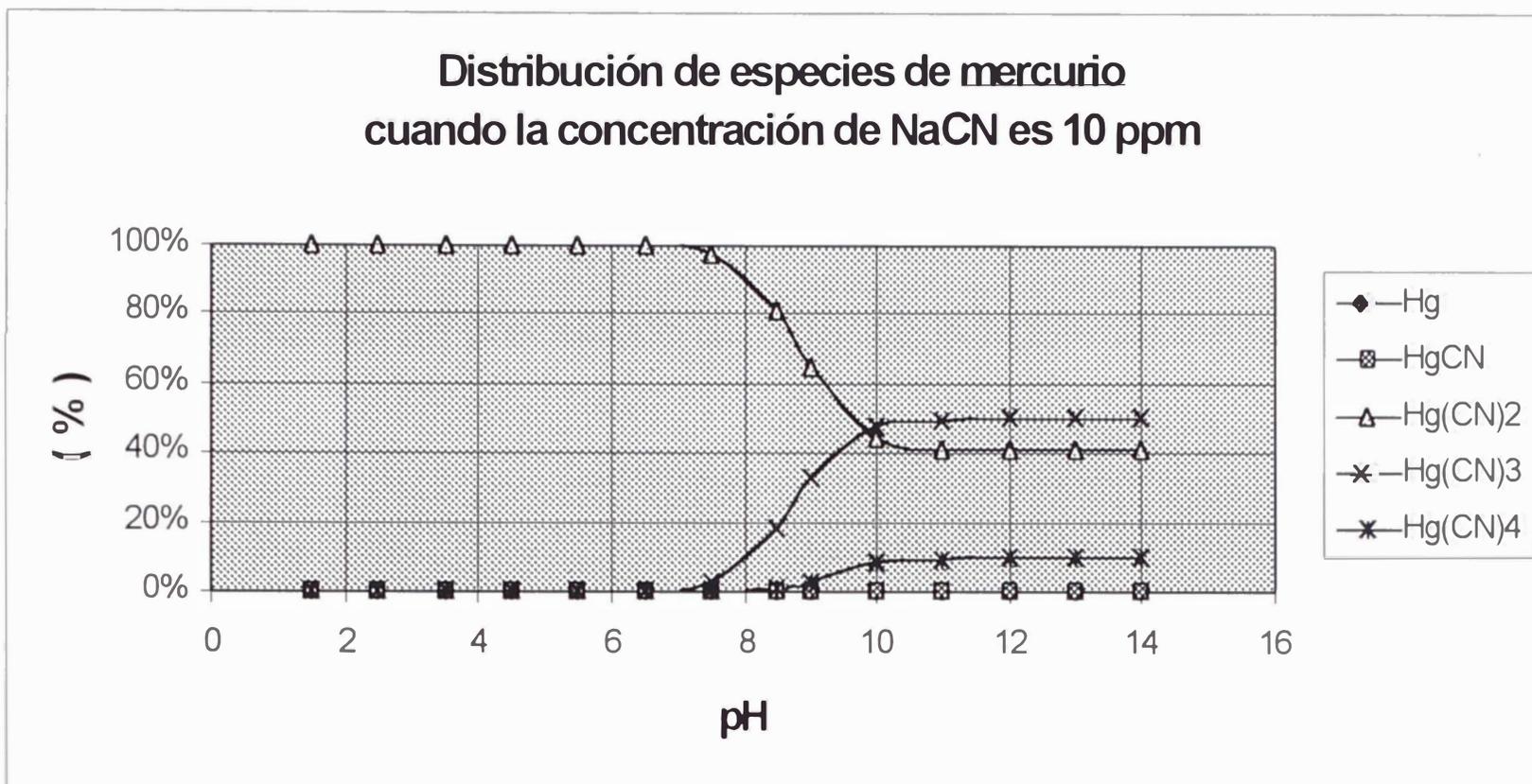


Figura 2.2. Distribución de especies de mercurio-cianuro en función del pH, cuando la [NaCN]= 10 ppm.

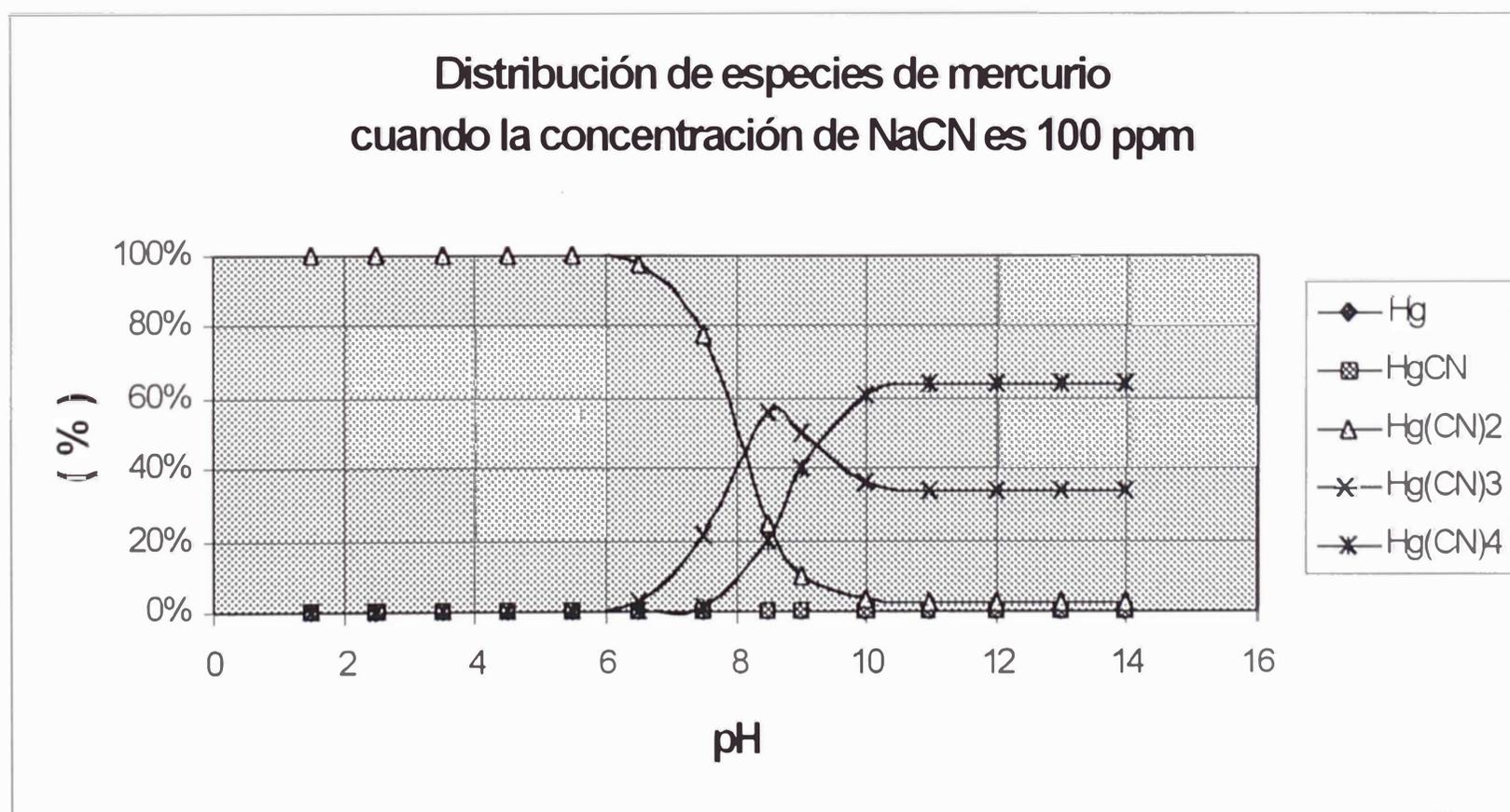
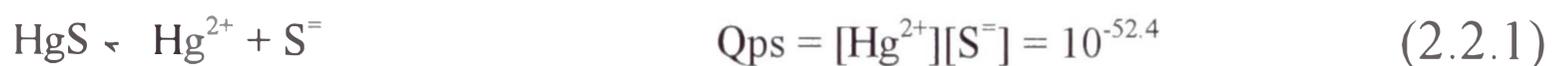


Figura 2.3. Distribución de especies de mercurio-cianuro en función del pH, cuando la [NaCN]= 100 ppm.

2.2. Química del mercurio en soluciones acuosas con contenido de sulfuro.

El ion Hg^{2+} en solución acuosa y en presencia de iones sulfuro, reacciona formando un precipitado de HgS , de la siguiente manera: (7)



donde Q_{ps} es la constante del producto de solubilidad del precipitado de sulfuro de mercurio HgS .

En la ecuación (2.2.1) se observa que coexisten tres especies en equilibrio: HgS , Hg^{2+} y $\text{S}^{=}$; la concentración de cada especie HgS , Hg^{2+} y $\text{S}^{=}$, depende del Q_{ps} y de la concentración de sulfuro, el que a su vez depende de la concentración de pH, como se puede observar en las siguientes reacciones:



donde Q_{1a} y Q_{2a} , son las constantes de disociación del H_2S y HS^- respectivamente. (7)

Considerando la concentración total de todas las especies de sulfuro en solución:

$$C_{\text{SULFURO}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \quad (2.2.4)$$

Reemplazando (2.2.2) y (2.2.3) en (2.2.4) y despejando:

$$C_{\text{SULFURO}} = [\text{H}_2\text{S}] + Q_{1a} [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+] + Q_{1a}Q_{2a} [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+]^2 \quad (2.2.5)$$

Despejando de (2.2.5) se tiene:

$$[\text{H}_2\text{S}] / C_{\text{SULFURO}} = [\text{H}^+]^2 / \{ [\text{H}^+]^2 + Q_{1a}[\text{H}^+] + Q_{1a}Q_{2a} \} \quad (2.2.6)$$

$$[\text{HS}^-] / C_{\text{SULFURO}} = Q_{1a}[\text{H}^+] / \{ [\text{H}^+]^2 + Q_{1a}[\text{H}^+] + Q_{1a}Q_{2a} \} \quad (2.2.7)$$

$$[\text{S}^{2-}] / C_{\text{SULFURO}} = Q_{1a}Q_{2a} / \{ [\text{H}^+]^2 + Q_{1a}[\text{H}^+] + Q_{1a}Q_{2a} \} \quad (2.2.8)$$

donde se aprecia que la concentración de cada especie H_2S , HS^- y S^{2-} , depende del pH y de la concentración total de sulfuro en solución.

En la Figura 2.4., se muestra como varia la concentración de cada especie H_2S , HS^- y S^{2-} en función del pH, como porcentaje de la concentración total de sulfuro en solución.

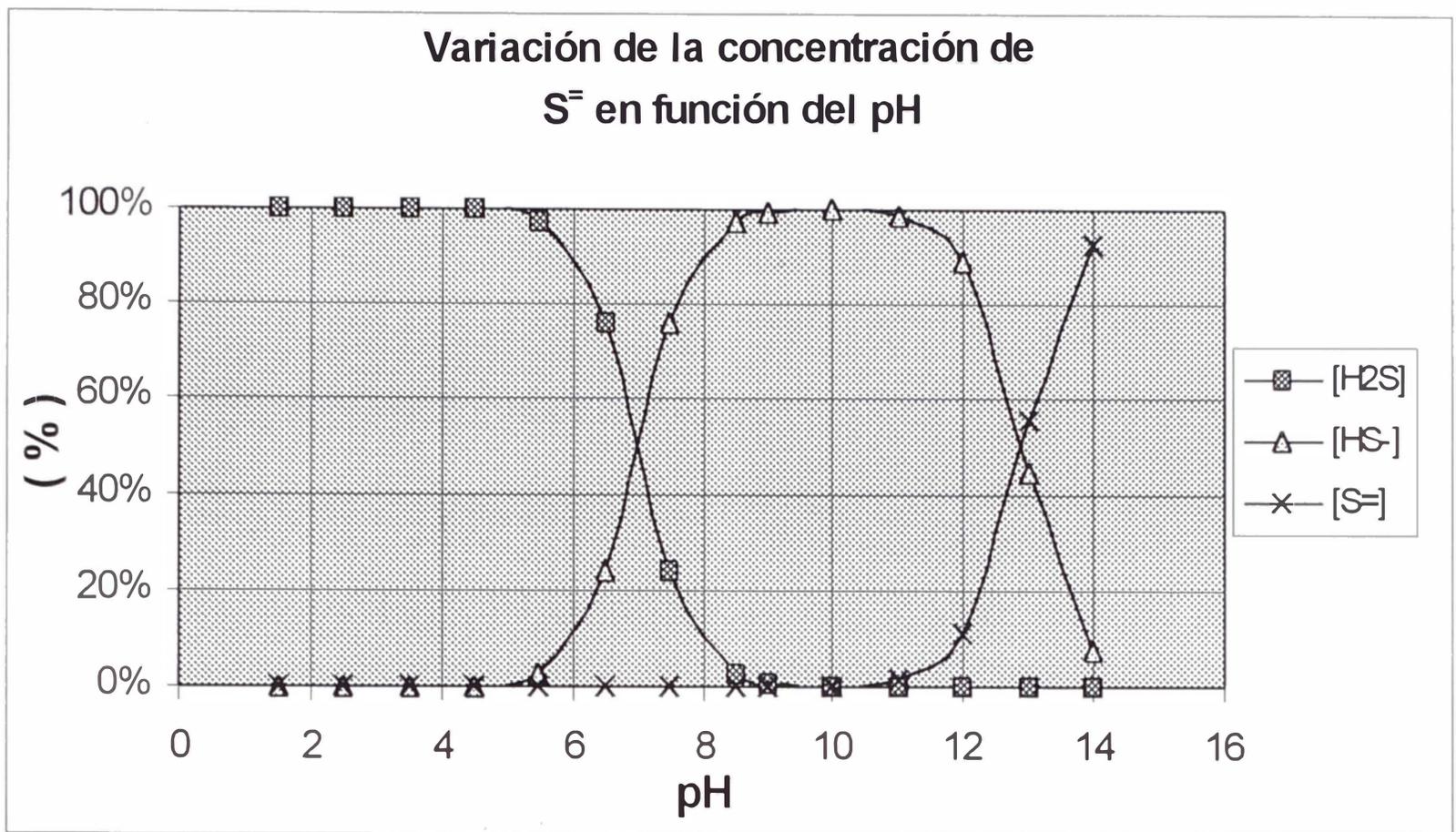


Figura 2.4. Variación de la concentración de sulfuro en función del pH.

En la Tabla 2.4., se tiene los porcentajes de cada especie H₂S, HS⁻ y S⁼, para pH 8.5 y 12.

Tabla 2.4. Porcentaje de las especies H₂S, HS⁻ y S⁼.

pH	8.5	12
H ₂ S	3.065%	0%
HS ⁻	96.931%	89%
S ⁼	0.004%	11%

La Figura 2.4. y la Tabla 2.4., nos indica que del sulfuro total agregado al sistema, a pH = 8.5 la concentración de ion sulfuro será muy baja 0.004%, mientras que a pH = 12 el porcentaje de ion sulfuro es de 11%.

El ion Hg²⁺ en solución acuosa y en presencia de exceso de iones

sulfuro, reacciona formando un precipitado de HgS que luego se redisuelve formando especies solubles.

Según Tossell (10), se ha encontrado que las especies con composición molecular HgS son inestables en solución acuosa y que probablemente existen como Hg(SH)(OH), fuertemente hidratadas con cuatro moléculas de agua, siendo su isómero HgS.4H₂O inestable. Así mismo, cuando la concentración de SH⁻ es incrementada, la especie Hg(SH)(OH) se vuelve inestable con respecto a Hg(SH)₂(OH)⁻.

Según Morel (11), se incrementa la solubilidad del cinabrio (HgS) en presencia de azufre elemental y especialmente a pH alto; proponen el complejo Hg(S^{-x})₂²⁻, como predominante bajo las condiciones mencionadas. Cuando las concentraciones de sulfuro son bajas y pH alto, plantean la formación de las especies HgS_xOH⁻.

Según Paquette (12), el cinabrio se solubiliza según:

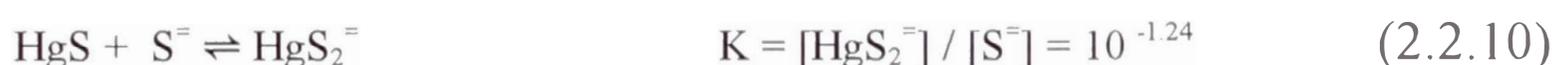


La solubilidad es incrementada por la presencia de azufre elemental el cual promueve la formación de ligandos polisulfuros bidentados.

Según McNeel (13), la formación del complejo soluble HgS₂⁼ es función

del pH y de la concentración total de sulfuro en solución; la formación del complejo, siendo una función del pH, puede cambiar 50 veces con solo cambiar una unidad de pH; por otro lado al incrementar la concentración de sulfuro en solución de 2 a 3 ppm, aumenta la concentración de mercurio en solución de 9.66 a 110.94 ppm. (6). Este es el motivo por el cual, el uso de sulfuros inorgánicos, fue considerado como método no efectivo para la remoción de mercurio de soluciones cianuradas de lixiviación. (4)

Utilizando la expresión para la constante de equilibrio para la reacción (2.2.9.), y reemplazando en ella las reacciones (2.2.2.) y (2.2.3.) y despejando, se tiene:



La ecuación (2.2.10) nos muestra la reacción de re-disolución del HgS con S^{\ominus} . La constante de equilibrio no es muy baja, lo cual nos indica que la reacción procederá hacia la formación del complejo soluble HgS_2^{\ominus} en forma moderada.

2.3. Estabilidad termodinámica en iones complejos. (8)

La estabilidad termodinámica de una especie química representa una medida de la cantidad de esta especie que se forma o que es transformada en otros compuestos, cuando el sistema ha alcanzado el estado de equilibrio.

Sabemos que en solución los iones interaccionan y, en cierto sentido, se combinan con las moléculas de solvente. Los iones metálicos en solución acuosa, estarán rodeados de moléculas de agua mediante enlaces directos metal-oxígeno, formando aquo complejos.

Cuando se agrega un ligante a la solución acuosa que contiene los iones metálicos, se formarán complejos con los ligantes con diferentes números de coordinación; la proporción entre estas diferentes especies dependerá de las concentraciones del ion metálico, de la concentración del ligante y de los valores relativos de las constantes de formación Q_i de cada una de las especies.

Es de esperar que los valores de Q_i disminuyan regularmente, siempre que las energías de enlace metal-ligante varíen sólo ligeramente como función de i , lo cual generalmente se cumple.

Existen varias razones que permiten explicar el descenso continuo de los valores de Q_i a medida que aumenta i : 1) factores estadísticos; 2) el impedimento estérico aumenta a medida que aumenta el número de los ligantes, siempre que estos sean más voluminosos que las moléculas de agua que reemplazan, 3) factores coulómicos, fundamentalmente en complejos con ligantes cargados.

En algunos casos se observa que los valores experimentales de la

relación de las constantes sucesivas Q_i / Q_{i-1} no permanece constante o disminuye en forma monótona, sino que uno de los valores resulta anormalmente grande o pequeño. Las razones para explicar este comportamiento, están relacionadas con : 1) un cambio brusco en la estructura electrónica del ión metálico a una determinada altura de la formación del complejo; 2) efectos estéricos especiales que solo comienzan a actuar en una cierta etapa de la coordinación.

En el caso del mercurio en soluciones cianuradas, como ya se mencionó anteriormente:



Los valores de las relaciones sucesivas de las constantes de formación son: $Q_2/Q_1 = 10^{-1.2}$, $Q_3/Q_2 = 10^{-12.3}$, $Q_4/Q_3 = 10^{-0.8}$.

El valor de $Q_3/Q_2 = 10^{-12.3}$ es anormalmente bajo comparado con los otros dos valores; la especie $\text{Hg}(\text{CN})_2$ es lineal, mientras que la especie $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ es tetraédrica; es de suponer que el cambio de hibridización de sp a sp^2 se produce al pasar de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ y a sp^3 al pasar a $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$.

Un orbital s tiene un radio más pequeño que un orbital p , para un mismo nivel de energía. Entonces, mientras mayor sea el grado de carácter s en los orbitales híbridos usados, menor sería la distancia internuclear en la cual se presenta el mejor balance de superposición y repulsión en los enlaces σ y mayor la energía de enlace. Un orbital híbrido sp tiene mayor grado de carácter s que un orbital híbrido sp^2 y sp^3 .(9)

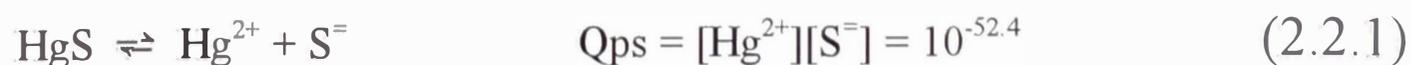
Lo anterior significa que los complejos $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ y $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ son termodinámicamente menos estables que $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

2.4. Química del mercurio en soluciones cianuradas con contenido de sulfuro.

En esta sección se dará respuesta a la pregunta: ¿cuáles son las condiciones que favorecen y cuales las que no favorecen la precipitación de mercurio?.

2.4.1. En referencia a la relación molar $[\text{S}^{2-} / \text{Hg}^{2+}]$.

Cuanto mayor es el valor de la relación molar $[\text{S}^{2-} / \text{Hg}^{2+}]$, lo que se traduce en más concentración de ion sulfuro, se favorece más la reacción de precipitación:



Esto puede entenderse si consideramos que el valor de Q_{ps} debe mantenerse constante, debido a que es la constante de producto de solubilidad, y se define como el producto de las especies $[Hg^{2+}] \times [S^{2-}]$; entonces si inicialmente se agrega mayor cantidad de ion sulfuro, ambas especies tendrán que reaccionar, con lo cual disminuirán su concentración, de tal manera que en el equilibrio el producto de ambas de el valor de Q_{ps} . De manera análoga, a menor concentración de ion sulfuro, se favorece menos la precipitación de HgS.

La constante de producto de solubilidad es muy baja (esto es, una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de las especies S^{2-} y Hg^{2+} en solución será muy baja), lo que significa que aun cuando la concentración de ion sulfuro sea muy baja, la reacción (2.2.1.) procederá en gran extensión hacia la formación de precipitado. Luego de reaccionar sulfuro con mercurio, para que quede una concentración de mercurio en solución de 1 ppb, se requiere una concentración muy baja de ion sulfuro de 2.5×10^{-40} mg/L.

Por otro lado, si una mayor concentración de sulfuro favorece la precipitación, debido a que desplazará el equilibrio de la reacción (2.2.1.) hacia la formación de precipitado, un exceso de sulfuro puede mover el equilibrio de la reacción (2.2.10.) hacia la formación del complejo soluble HgS_2^{2-} :



El valor de la constante de la reacción (2.2.10.), nos indica que cuando se alcanza el equilibrio, la concentración de la especie soluble HgS_2^{\ominus} será $10^{-1.24} = 0.06$ veces la concentración de ion sulfuro S^{\ominus} .

Cuando se agrega al sistema una concentración de $[\text{S}^{\ominus}] = 2.65$ mg/L , según la reacción (2.2.1.), existe un exceso de ion sulfuro para precipitar todo el mercurio como HgS , y según la reacción (2.2.10.), una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de la especie soluble sería $[\text{HgS}_2^{\ominus}] = 0.159$ mg/L .

2.4.2. En referencia al pH.

Para explicar porque un pH bajo (dentro del rango estudiado: de 8.5 a 12), favorece menos la precipitación, es necesario hacer uso de los datos de la Figura 2.4. y de la Tabla 2.4., en los cuales se observa que la concentración de la especie S^{\ominus} a pH = 8.5 es 0.004% comparado con el valor de 11% cuando el pH = 12.

Entonces, un pH menor (dentro del rango estudiado: de 8.5 a 12) favorece menos la precipitación de sulfuro de mercurio debido a que a pH = 8.5 se tiene menos disponibilidad de ion sulfuro para reaccionar con mercurio, según la reacción (2.2.1.).

Ahora combinando el efecto del pH con el del sulfuro, para una concentración de $[S^{2-}] = 2.65 \text{ mg/L}$ y $\text{pH} = 12$, la concentración de la especie soluble $[\text{HgS}_2^{2-}]$ será $0.159 \times 11\% = 0.017 \text{ mg/L}$.

2.4.3. En referencia a [NaCN].

Considerando lo presentado en el Sección 2.3.: Estabilidad termodinámica en iones complejos; allí se demuestra que la especie $\text{Hg}(\text{CN})_2$ es termodinamicamente mas estable que las especies $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ y $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$; el ser termodinamicamente mas estable implica que la transformación de esta especie en otro compuesto sera termodinamicamente favorecida en mayor medida.

Una mayor concentración de la especie $\text{Hg}(\text{CN})_2$ favorece la precipitación de mercurio, comparada con una mayor concentración de las especies $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ y $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, siendo estas últimas termodinamicamente menos favorables que la primera.

Consideremos las siguientes reacciones:



Dividiendo ambas reacciones y despejando, nos da como resultado un cociente K_a / K_b , que también es el valor de la constante de equilibrio de la reacción (2.1.3.):

$$K_a / K_b = [\text{Hg}(\text{CN})_3^-] / ([\text{Hg}(\text{CN})_2] [\text{CN}^-]) = 10^{3.5}$$

El valor de la relación K_a / K_b , nos indica que la reacción cuya constante de equilibrio es K_a , es $10^{3.5}$ veces termodinámicamente más favorable que la reacción cuya constante de equilibrio es K_b . Lo anterior nos indica que, la precipitación de mercurio es favorecida cuando hay más concentración de la especie $\text{Hg}(\text{CN})_2$, que cuando hay más concentración de las especies $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$.

De las Figuras 2.2. y 2.3. y de las Tablas 2.2. y 2.3., se tiene que cuando la concentración de cianuro de sodio $[\text{NaCN}] = 10$ ppm, la concentración de la especie $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ es 81% a $\text{pH} = 8.5$ y es 41% a $\text{pH} = 12$; en cambio, cuando $[\text{NaCN}] = 100$ ppm, la concentración de la especie $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ es 3% a $\text{pH} = 8.5$ y es 25% a $\text{pH} = 12$; de esta manera, siendo mayores las concentraciones de la especie $\text{Hg}(\text{CN})_2$ cuando la concentración de NaCN es 10 ppm que cuando es 100 ppm, entonces una menor concentración de cianuro de sodio favorece la precipitación de mercurio.

En base a los datos anteriores podemos realizar los siguientes cálculos relacionados con la precipitación y re-disolución.

En el presente trabajo se utilizan unidades ppm y ppb ; realizaremos algunos cálculos de conversión de unidades, considerando como ejemplo una concentración de 1 ppm de Hg^{2+} :

$$[\text{Hg}^{2+}] = 1 \text{ ppm} = (1 \text{ mg/L}) \times (1 \text{ mmol} / 200 \text{ mg}) \times (\text{mol} / 1000 \text{ mmol})$$

$$= (10^{-5} / 2) \text{ mol} / \text{L}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 1 \text{ ppb} = (10^{-8} / 2) \text{ mol} / \text{L}$$

¿Cual es la concentración $[\text{S}^-]$ necesaria para que comience a precipitar HgS cuando la $[\text{Hg}^{2+}] = 1 \text{ ppm}$?

Despejando de la expresión para la constante de equilibrio (2.2.1.), la concentración $[\text{S}^-]$:

$$[\text{S}^-] = (10^{-52.4}) / (10^{-5} / 2) = 2 \times 10^{-47.4} \text{ mol S}^- / \text{L}$$

$$= 64 \times 10^{-43.4} \text{ mg S}^- / \text{L}$$

¿Cual es la concentración $[\text{S}^-]$ necesaria para que comience a precipitar HgS cuando la $[\text{Hg}^{2+}] = 1 \text{ ppb}$?

$$[\text{S}^-] = (10^{-52.4}) / (10^{-8} / 2) = 2 \times 10^{-44.4} \text{ mol S}^- / \text{L}$$

$$= 64 \times 10^{-40.4} \text{ mg S}^- / \text{L}$$

¿Cual es la concentración $[\text{S}^-]$ necesaria para formar $[\text{HgS}_2^-] = 1 \text{ ppb}$?

Despejando de la expresión para la constante de equilibrio (2.2.10.), la concentración $[\text{S}^-]$:

$$[S^{2-}] = (10^{-8} / 2) / (10^{-1.24}) = 9 \times 10^{-8} \text{ mol / L} = 0.003 \text{ mg HgS}_2^{2-} / \text{L}$$

¿Cual es la concentración $[\text{HgS}_2^{2-}]$ cuando la $[\text{S}^{2-}] = 0.66 \text{ ppm}$?

$$0.66 \text{ mg S}^{2-} / \text{L} = (0.66 \text{ mg / L}) / (32 \times 10^3 \text{ mol / mg})$$

$$[\text{HgS}_2^{2-}] = 10^{-1.24} \times (0.66 / (32 \times 10^3)) \text{ mol / L}$$

$$[\text{HgS}_2^{2-}] = 10^{-1.24} \times (0.66 / (32 \times 10^3)) \text{ mol / L} \times (264 \times 10^3 \text{ mg / mol})$$

$$[\text{HgS}_2^{2-}] = 0.313 \text{ mg / L}$$

2.5. Análisis de mercurio por arrastre de vapor frío.(14)

En el análisis de mercurio en soluciones cianuradas se presenta el principal problema de la formación de ácido cianhídrico por adición de cloruro estannoso en medio ácido, por lo que el análisis respectivo se llevará a cabo en diluciones del orden 100X(1ml/100) o 200X(0,5ml/100).

2.5.1. Principio del método.

El mercurio en solución es reducido con cloruro estannoso a mercurio elemental, el cual es cuantificado en el espectrofotómetro de absorción (equipo analizador de mercurio) con sistema de arrastre de vapor.

2.5.2. Equipos y materiales.

- Balanza analítica.
- Pipetas graduadas.
- Analizador de mercurio.
- Vasos de 250ml.
- Botellas B.O.D.
- Fiolas.

- Espátula.

- Piseta.

2.5.3. Reactivos.

- Estándar de mercurio de 1000ppm .
- Acido clorhídrico (HCl) 36.5% – 38%
- Acido nítrico (HNO₃) 68%-70%.
- Permanganato de potasio (KMnO₄) al 0,004%.
- Cloruro de estaño (SnCl₂) al 2.5%.

2.5.4. Preparación de estándares de calibración.

- **Blanco reactivo (2L):**

Agregar 1% de KMnO₄ (20ml), 1,5% de HNO₃ (30ml) y enrasar en una fiola de 2L con agua desionizada.

- **Matriz de 1000 ppb.**

- A partir del estándar de 1000ppm preparar una solución matriz de 100 ppm, a partir de esta matriz se prepara el estándar de 1000 ppb.
- De la solución matriz de 1000 ppb se preparan estándares 5 y 10ppb respectivamente.

2.5.5. Procedimiento.

- Transferir 100 ml de muestra a una botella B.O.D.
- Añadir 2.5 ml de KMnO₄, 1ml de H₂SO₄ y 0,5ml de hidroxilamina.

- Agitar hasta decolorar y luego agregar 5ml de SnCl₂.
- Anotar la absorbancia dada por el equipo y calcular la respectiva concentración por regresión lineal.

2.5.6. Cálculos.

$$\text{Hg (ppm)} = \frac{V_f \times (A_m \times F_d - A_b) \times 0.01}{W \times A_{st}}$$

Donde:

V_f: Volumen final

A_m: Absorbancia de la muestra

F_d: Factor de dilución

A_b: Absorbancia promedio de blancos de la muestra

W: peso de la muestra (g)

A_{st}: Absorbancia del estándar de 10ppb (0.01ppm).

2.6. Análisis de cianuro libre por titulación con nitrato de plata.(14)

El método consiste en valorar un volumen conocido de muestra con una solución de AgNO₃ estándar. Se utiliza el indicador dimetilaminobenzalrodanina.

2.6.1. Principio del método.

Se valora el cianuro de la solución con nitrato de plata estándar, para formar el cianuro complejo soluble $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. En cuanto se haya complejado todo el cianuro y exista un pequeño exceso de Ag^+ añadido, este exceso lo detecta el indicador p-dimetilaminobenzalrodanina, sensible a la plata, que vira inmediatamente del amarillo al color salmón.

2.6.2. Reactivos.

- Nitrato de Plata 99.99% pureza.
- Cianuro de sodio QP.
- Rodanina.

2.6.3. Procedimiento.

- Ajustar el pH de la muestra > 11.5
- Transferir 200 ml de la solución a analizar a un vaso de 500ml.
- Añadir 3 a 5 gotas del indicador rodanina
- Titular con solución valorada de nitrato de plata hasta observar viraje del indicador.

2.6.4. Cálculos.

$$[\text{CN}] \text{ (g/L)} = \text{Gasto ml. de AgNO}_3 \times \text{Factor}$$

2.6.5. Estandarización de la solución de Nitrato de Plata.

- Pesar 4.33 gramos de nitrato de plata en un vaso de precipitación.
- Diluir con agua destilada y transferir a una fiola de 1 L. Aforar con agua destilada. Tapar y agitar.
- Pesar 0.1000 gramos de cianuro de sodio y llevarlo a fiola de 1 L. Agregar soda cáustica y aforar con agua. Agitar.
- Medir por triplicado 200 ml. De esta solución cianurada en matraces.
- Agregar 3 gotas de indicador Rodanina.
- Titular con solución de nitrato de plata, utilizando una bureta. Anotar gasto. Promediar los tres gastos (P).
- El factor será: $F = 0.100 \text{ g. NaCN} / P$.

2.7. Análisis de sulfuros.

- Para el análisis de sulfuros, se utilizó un Kit de análisis de sulfuros de Merck: Microquant 1.14777.0001 Hidrogenosulfuro.
- La reacción esta basada en la reacción del sulfuro de hidrógeno con dicloruro de N,N'-dimetil-1,4-fenilendiamonio y oxidación con hierro (III) para dar azul de metileno.
- El procedimiento que se sigue con los Kits de análisis, consiste en agregar los reactivos, que vienen listos para ser utilizados, en la secuencia indicada en el manual, y esperar una coloración, luego de un tiempo, la cual se contrasta con una cartilla de colores.

- Estos procedimientos, si bien no son muy exactos, están dentro del rango que nos interesa para efectos del presente trabajo de investigación. No perder de vista los objetivos del trabajo.

2.8. Análisis de cloruro férrico.

- Para el análisis de hierro se utilizó un kit de análisis CHEMetrics.
- Este kit utiliza un método colorimétrico para la determinación de hierro total. El hierro reacciona con 1,10-fenantrolina en solución ácida formando un quelato rojo. El color rojo es directamente proporcional a la concentración de hierro en la muestra. La reacción toma un minuto.

2.9. Toxicología del mercurio.

El comportamiento de las distintas formas de mercurio en nuestro organismo dependerá, de sus propiedades fisicoquímicas, que se analizan a continuación; el material que se presenta a continuación se obtuvo de Mazarrasa, D., referencia (15), salvo alguna contra indicación específica.

Mercurio inorgánico

Como sabemos, el mercurio metálico es volátil, de forma que una atmósfera saturada de mercurio vapor a 24 °C. Contiene alrededor de 18 mg/m³.

A condiciones normales la solubilidad del mercurio metálico en agua es del orden de 60 mg/L. Su solubilidad en los lípidos es del orden de 5 a 50 mg/L.

El Hg^0 es fácilmente oxidable a Hg^{2+} , pudiendo formar entonces muchos complejos estables con moléculas biológicas importantes, en especial con los grupos $-\text{SH}$ de las proteínas.

El Hg_2^{2+} es inestable en medios biológicos y se dismuta en presencia de grupos $-\text{SH}$



Entonces el Hg^{2+} es más importante desde el punto de vista toxicológico que el Hg_2^{2+} .

Mercurio orgánico.

Los compuestos orgánicos de mercurio pueden dividirse en compuestos estables y compuestos inestable en el organismo.

Los compuestos alquílicos de cadena corta (metil y etilmercurio) y los mercurios diuréticos usados en medicina pertenecen al primer grupo.

Entre los que se descomponen rápidamente en el organismo y tienen influencia toxicológica están los compuestos de fenilmercurio $C_6H_5Hg^+$ y metoxialquilvercurio $RCH_2CORCH_2Hg^+$.

Los efectos tóxicos de todas las formas de mercurio inorgánico puede decirse que son debidos al mercurio iónico, puesto que el Hg^0 no puede formar enlaces químicos.

Si un vapor es inhalado se depositará en el tracto respiratorio dependiendo de su solubilidad en agua. En el caso del Hg^0 ésta es baja, por lo que debe esperarse que penetre muy lejos en al árbol bronquial y alcance los alveolos.

Hay que tener en cuenta ahora la gran difusibilidad del Hg^0 , debido a ser vapor monoatómico y su solubilidad tanto en lípidos como en medio acuoso.

Después de la inhalación, un 75 a 80 % se absorbe en los alveolos.

En lo que respecta a los compuestos orgánicos estables en el organismo (metil y etilvercurio), los datos disponibles indican que su comportamiento va a ser similar entre sí.

Los compuestos de metilvercurio pueden absorberse por inhalación penetrando los vapores de sus sales fácilmente en las membranas del pulmón con una eficiencia de 80%.

Teniendo una presión de vapor elevada se favorece la absorción y su solubilidad en lípidos va a permitir el paso a través de las membranas biológicas.

Los compuestos orgánicos inestables en el organismo, como los de arilmercurio y alcoxilquilvercurio, se absorben por inhalación de aerosoles, pero no se dispone de datos suficientes.

El Hg^0 se absorbe muy poco en el tracto gastrointestinal, probablemente menos del 0,01%.

Es muy probable que el Hg^0 pueda atravesar la piel, pero no se dispone en la actualidad de cifras cuantitativas.

La presencia de mercurio en el medio ambiente se debe a fuentes naturales y artificiales. Las primeras se presentan de diversas formas pudiendo encontrarse como mercurio metálico o como óxidos y sulfuros, ya sean solos o combinados pudiendo formar una multiplicidad de compuestos orgánicos e inorgánicos de carácter extremadamente tóxico. Las fuentes artificiales provienen fundamentalmente de los desechos industriales que no pueden ser degradados por ningún tipo de organismos vivos y que requieren ser ambientalmente gestionados para evitar que penetren fácilmente las

membranas biológicas y se bioacumulen en seres humanos, plantas y animales.

Actualmente se ha calculado que la producción y consumo mundial de mercurio es de cerca de 10 mil toneladas anuales estimándose que el 50% termina inevitablemente contaminando el medio ambiente. Esta producción a aumentado en los últimos años a un ritmo de 5% estimándose un total de 20 mil toneladas de mercurio liberadas a la biosfera y cerca de 8 mil toneladas expulsadas a la atmósfera con los gases de combustión de los combustibles fósiles.

Las consideraciones que deben tenerse en cuenta para con el mercurio están orientadas a evitar su manipulación inadecuada y a proteger al personal involucrado minimizando los posibles efectos que pueda tenerse sobre el medio ambiente.

La presencia de mercurio en el mineral no presenta un impacto ambiental significativo porque el mercurio se presenta inerte en combinación con otros minerales. Sin embargo, luego de un proceso, como por ejemplo el Merrill-Crowe, la presencia de mercurio como aspecto ambiental significativo nos enfrenta con la existencia inevitable de vapores de mercurio los cuales son extremadamente tóxicos y requieren especial cuidado debido a su alta volatilidad.

Con respecto a las formas de contaminación ambiental por mercurio, se pueden clasificar, en general, de dos maneras: mercurio inorgánico y metilmercurio (mercurio orgánico); el material que se presenta a continuación se obtuvo de la referencia (16).

El mercurio inorgánico, puede ser generado por erosión de relaves, mineral expuesto con contenidos de mercurio (ejemplo, cinabrio); físicamente los sedimentos pueden ser arrastrados, empujados en corrientes de agua. Estos sedimentos contaminados se depositan en las playas de los ríos, lagos, etc.

Cuando se realizan trabajos de remediación de pendientes erosionadas, se logra tener una influencia significativamente positiva en la reducción total de mercurio (principalmente inorgánico) que ingresa a los cauces de agua.

El metilmercurio parece ser producido como producto secundario de actividad metabólica bacteriana. En algunos casos se forma material floculado consistente de arcillas de aluminio-silicio caolín. Luego de algunos meses se produce una transformación del flóculo hacia un medio rico en metilmercurio, el cual puede ser fácilmente transportado por las corrientes de agua.

Existen algunos estudios que demuestran que la presencia de algunas condiciones, ejemplo los flóculos, favorecen grandemente la producción de metilmercurio, debido a que provee grandes niveles de mercurio

biológicamente disponible para la metilación, y un área superficial grande para colonias de bacterias sulfato reductoras, debido a grandes cantidades de sulfatos que mejoran las sulfato reductoras y su subsecuente producción de metilmercurio.

Las lluvias fuertes y las inundaciones contribuyen a dispersar el problema de contaminación.

Existen algunos modelos, dependiendo de los ecosistemas acuáticos, que permiten comprender lo que sucede el movimiento del mercurio. Ejemplo: se forman flóculos a partir de drenaje de aguas ácidas de mina, que a su vez se generan de varias maneras (lluvias que percolan a través de relaves, etc). Los flóculos una vez formados como precipitados no-consolidados y muy ligeros, con alto contenido total de mercurio, gran área superficial y alto contenido de sulfatos, puede ser transportado con la corriente del agua. Cuando se generan partículas ligeramente más consolidadas sedimentan en el lecho del cauce de agua. La presencia de algas muertas, también depositadas en lecho del cauce de agua, favorecen el proceso de metilación por la microflora. De esta manera se generan sistemas (flóculos) con altos contenidos de mercurio que son transportados por el agua.

2.10. Pruebas con ditiocarbamatos.(6)

Debo mencionar que inicialmente se tenía la intención de correr pruebas paralelas a la precipitación de mercurio con sulfuro de sodio utilizando compuestos orgánicos llamados ditiocarbamatos.

Las pruebas con ditiocarbamatos no se avanzaron mayormente debido a costos de los reactivos y a que se lograban buenos resultados y costos más bajos utilizando sulfuro de sodio, además de existir varios estudios de remoción de mercurio con este reactivo orgánico, cuyos resultados presento a continuación.

Existen investigaciones (6) para la remoción de mercurio utilizando dimetilditiocarbamatos tanto de sodio (NaDMDTC) como de potasio (KDMDTC).

Los resultados de esos estudios muestran que es posible lograr una eficiente remoción de mercurio mediante la formación de dimetilditiocarbamato de mercurio, el cual precipita.

Se realizaron pruebas con diferentes relaciones molares de KDMDTC a mercurio; con una relación molar de 2:1 (requerimiento estequiométrico) más del 96% del mercurio precipita. Con sobre dosis entre 10 y 20%, se logra una remoción entre 98 y 99%. El precipitado que se obtiene es $\text{Hg}(\text{KDMDTC})_2$.

Experimentos sobre la estabilidad de $\text{Hg}(\text{KDMDTC})_2$ han sido realizados, obteniéndose buenos resultados. Para lo cual, luego de la precipitación, que esencialmente es instantánea, se tomaron muestras de solución sobre el precipitado durante un periodo de 48 horas. Las muestras fueron filtradas y analizadas por mercurio: la concentración de mercurio no incrementó durante toda la prueba

Otro aspecto importante evaluado fue el efecto sobre la estabilidad del oro en las soluciones cianuradas. Se corrieron pruebas durante 24 horas, tomándose varias muestras, no encontrándose evidencia de precipitación de oro. Lo que implica que no afecta la estabilidad del oro en las soluciones cianuradas

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES.

3.1.1. Caracterización de la muestra.

La muestra de estudio es una solución cianurada con contenido de oro y mercurio, procedente de la pila de lixiviación (Tabla 3.1.). Los análisis fueron realizados en los laboratorios de la unidad minera.

Tabla 3.1. Análisis típico de una solución cianurada proveniente de un circuito de lixiviación de oro en pilas.

ANÁLISIS DE SOLUCIÓN RICA			
Análisis Químico	Unid.	S.R.	Norma, Referencia, Método de ensayo
pH		9.34	APHA-AWWA-WPCF, Parte 4500, Edición 19, 1995, Método Electrométrico
Alcalinidad CO ₃ ⁼	mg/L CaCO ₃	71	APHA-AWWA-WPCF, Parte 2320, Edición 19, 1995, Método de Titulación.
Alcalinidad HCO ₃ ⁻	mg/L CaCO ₃	1	APHA-AWWA-WPCF, Parte 2320, Edición 19, 1995, Método de Titulación.
Calcio	mg/L	181.66	APHA-AWWA-WPCF, Parte 3500-Ca, Edición 19, 1995, Método Titulométrico de EDTA.
Cobre	mg/L	1.92	APHA-AWWA-WPCF, Parte 3500-Cu, Edición 19, 1995, Método de Absorción Atómica
Dureza total (CaCO ₃)	mg/L	460	APHA-AWWA-WPCF, Parte 2340, Edición 19, 1995, Método Titulométrico de EDTA.
Mercurio	ug/L	950	APHA-AWWA-WPCF, Parte 3500-Hg, Edición 19, 1995, Método de Absorción Atómica
Oro	mg/L	1.10	APHA-AWWA-WPCF, Parte 3500-Au, Edición 19, 1995, Método de Absorción Atómica
Plata	mg/L	0.13	APHA-AWWA-WPCF, Parte 3500-Ag, Edición 19, 1995, Método de Absorción Atómica
Zinc	mg/L	0.40	APHA-AWWA-WPCF, Parte 3500-Zn, Edición 19, 1995, Método de Absorción Atómica

3.1.2. Reactivos.

Análisis de Mercurio

HCl P.A.

Mg(ClO₄)₂ P.A.

SnCl₂ P.A.

KMnO₄ P.A.

Preparación de soluciones

Cal Industrial

FeCl₃ Técnico

Na₂S Técnico

NaCN Q.P.

NaOH Q.P.

Análisis de sulfuro

Kit análisis de sulfuros, Merck

Análisis de cianuro

AgNO₃ Q.P.

Análisis de hierro

Kit análisis de hierro, Chemetrics

3.1.3. Material de vidrio.

Baguetas, 20 cm, Pyrex

Botellas D.B.O., 250 ml., Pyrex

Buretas, 25 ml., Pyrex

Fiola, 500 ml., Pyrex

Lunas de reloj, 25 mm., Pyrex

Material

Matraz Kitasato, 1 L., Pyrex

Probetas, 100 ml., Pyrex

Tubos de ensayo, 20 ml., Pyrex

Vaso, 1 L., Pyrex

Vaso, 400 ml., Pyrex

3.1.4. Equipos e Instrumentos de laboratorio.

E uipo - Instrumento	Modelo	Marca
A itador de aletas	LR 41C	Yamato
A itador ma nético	S46410-26	LTE
Analizador de mercurio	50D	Bacharach
Balanza	BP4100	Sartorius
Bomba de vacío	SKH35HNA	General
Bombas peristálticas	7553-75	Cole Parmer
Embudo de filtración, 25	Ma netic	Cole Parmer
E uipo Absorción	5100	Perkin Elmer
Medidor pH	720 ^a	Orion

3.1.5. Equipos especiales.

- Reactores de material plástico de 4L de capacidad acondicionados con deflectores.
- Separador sólido-líquido. El diseño es propiedad reservada.

3.1.6. Otros.

Material

Mangueras Norprene

Pastillas magnéticas

Membrana filtración, 0.45 micrones

Soporte metálico

Baldes plásticos

3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

Las pruebas se realizaron en dos etapas:

- Estudio de la influencia de variables.
- Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.

3.2.1. Estudio de la influencia de variables.

En esta etapa se evaluaron las tres variables siguientes:

- Razón molar de S^{2-} / Hg^{2+} .
- pH.
- Concentración de NaCN (ppm).

El objetivo de esta etapa es, estudiar como influyen las variables antes mencionadas en la precipitación de mercurio; se utilizó como variable respuesta la concentración de mercurio remanente en solución.

Se utilizaron estas tres variables debido a lo siguiente:

- La solución a tratar, procede de un circuito de lixiviación de oro en pilas que utiliza NaCN como lixiviante; la concentración de NaCN es variable dependiendo del mineral.
- El pH de la solución de un circuito de lixiviación de oro en pilas se trabaja en el rango alcalino.
- La concentración de Hg^{2+} es variable dependiendo de varios factores: tipo de mineral, concentración de reactivos, etc.
- Se utilizó un diseño experimental del tipo factorial para planificar y evaluar los resultados. Ver Anexo 1 para detalles sobre Diseños Factoriales.
- Se utilizaron dos niveles para cada una de las variables estudiadas, tal como se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Niveles de estudio de las variables independientes.

Variables	Niveles	
	-	+
1 : Relación molar de $[\text{S}^{2-}]/[\text{Hg}^{2+}]$	0.66	2.65
2 : pH	8.5	12.0
3 : Concentración de NaCN	10	100

- Se corrieron ocho pruebas por duplicado (16 en total), de tal manera que se realizaron todas las combinaciones posibles de las tres variables cada una con dos niveles:
 - (Variable 1 Nivel +),(Variable 2 Nivel +),(Variable 3 Nivel +);
 - (Variable 1 Nivel +),(Variable 2 Nivel +),(Variable 3 Nivel -);
 - (Variable 1 Nivel +),(Variable 2 Nivel -),(Variable 3 Nivel +);
 - (Variable 1 Nivel +),(Variable 2 Nivel -),(Variable 3 Nivel -);
 - (Variable 1 Nivel -),(Variable 2 Nivel +),(Variable 3 Nivel +);
 - (Variable 1 Nivel -),(Variable 2 Nivel +),(Variable 3 Nivel -);
 - (Variable 1 Nivel -),(Variable 2 Nivel -),(Variable 3 Nivel +);
 - (Variable 1 Nivel -),(Variable 2 Nivel -),(Variable 3 Nivel -)
- y tal como se muestra en la Tabla 3.3.; en mayor detalle en el Anexo 1: Diseño Factorial.

Tabla 3.3. Matriz del diseño factorial 2^3 , mostrando los resultados de concentración de mercurio remanente en solución, de las ocho pruebas por duplicado (16 en total).

Ensayo número	$[S^{2-}]/[Hg^{2+}]$	pH	[NaCN]	$[Hg^{2+}]$ (ppb)		
				Réplica 1	Réplica 2	Media (y)
1	2.65	12.00	100	6.35	6.74	6.55
2	2.65	12.00	10	4.24	5.25	4.75
3	2.65	8.50	100	1.88	1.79	1.84
4	2.65	8.50	10	0.79	0.64	0.72
5	0.66	12.00	100	4.27	4.97	4.62
6	0.66	12.00	10	0.59	0.44	0.52
7	0.66	8.50	100	23.35	19.80	21.58
8	0.66	8.50	10	2.43	3.72	3.08

3.2.2. Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.

En esta etapa se evaluó la estabilidad en el tiempo del precipitado de mercurio, para lo cual se cuantifica la presencia de mercurio en solución luego de agregar sulfuro. Una mayor presencia de mercurio en solución, nos indicara que el mercurio no se mantiene estable como precipitado insoluble

Para la realización de esta etapa, se utilizaron los mejores resultados de la etapa anterior, costos y criterios de operación; se escogió la combinación de variables que lograron los valores más bajos de mercurio en solución (solo una de las ocho combinaciones mencionadas en la sección 3.2.1.).

Los resultados de esta segunda etapa son importantes porque nos permitirán establecer si es viable o no la aplicación en un proceso continuo, tal como en una operación minera de lixiviación de oro en pilas.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. Preparación de soluciones.

- **Solución de Hidróxido de sodio.**

Para efecto del presente trabajo de investigación, no fue necesario preparar una solución de concentración conocida; solamente se preparó de concentración aproximada; se pesó aproximadamente 4 gr. de hidróxido de sodio en 100 ml. de agua destilada y se agitó hasta disolución completa.

- **Solución de ácido sulfúrico.**

Al igual que la solución anterior, se preparó una solución de concentración aproximada 1N; para lo cual se agregó 28 ml. de ácido concentrado a 1 L. de agua destilada.

- **Solución de sulfuro de sodio.**

Se disolvió 1 gramo de sulfuro de sodio en 4 L. de agua destilada; se normalizó por sulfuro, obteniéndose como resultado 40 ppm.; a partir de este dato se dosificaron los volúmenes necesarios para las diferentes pruebas.

- **Solución de cloruro férrico.**

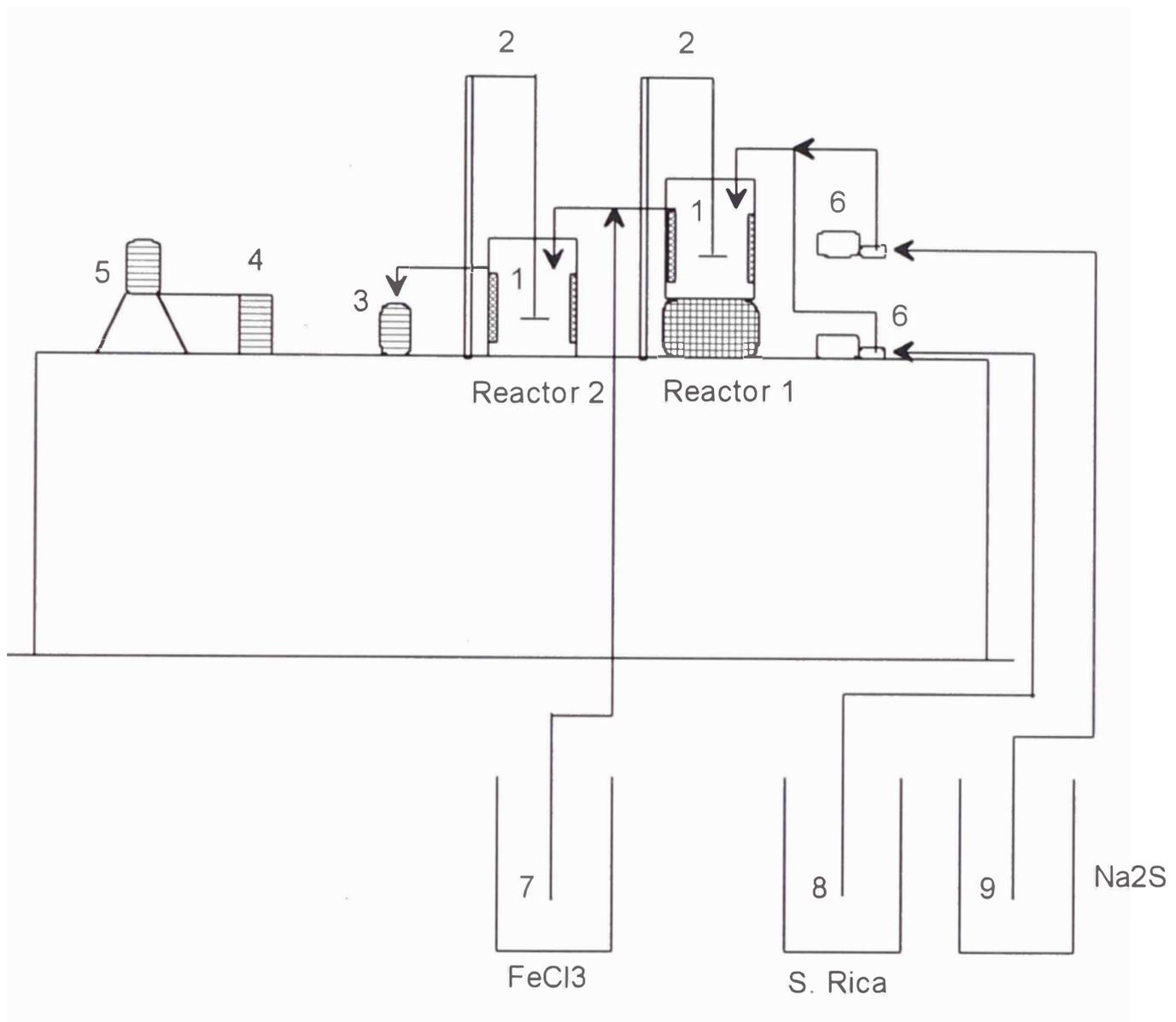
Se diluyó la solución inicial de cloruro férrico de 40% diez veces, de tal manera que se obtuvo el valor de 4%; para efectos de coagulación no es necesario obtener valores exactos de concentración de cloruro férrico.

3.3.2. Descripción del arreglo experimental utilizado en la etapa: Estudio de la influencia de variables.

Este arreglo experimental (Figura 3.1.), está compuesto de dos reactores (Reactor 1 y Reactor 2), bombas peristálticas, agitadores de paletas, recipientes conteniendo: solución rica, solución de sulfuro de sodio y solución de cloruro férrico; sistema de filtración al vacío, recipiente plástico para la toma de muestra tratada.

Para cada uno de los valores de S^{2-} / Hg^{2+} , pH y [NaCN], de cada una de las combinaciones mencionadas en 3.2.1., Tabla 3.3., el funcionamiento del arreglo experimental es el siguiente:

- Se utiliza una bomba peristáltica para dosificar la solución rica al Reactor 1, con un flujo de 0.5 L/min. (constante); el flujo se calcula midiendo el volumen de solución bombeada en un tiempo determinado.
- A la solución rica previamente se le reguló el pH y la concentración de cianuro, a los valores requeridos por cada una de las combinaciones de variables; el pH se reguló utilizando solución de NaOH y/o H_2SO_4 y un medidor de pH.; la concentración de cianuro se reguló utilizando cianuro de sodio Q.P. y titulando con nitrato de plata.



Equipo a Utilizar:

1. Tanques de Mezcla.
2. Agitador de Paleta.
3. Toma de Muestra.
4. Bomba de Vacío.
5. Filtración.
6. Bombas Peristálticas.
7. Balde de FeCl_3 .
8. Balde de Solución Rica.
9. Balde de Na_2S .

Figura 3.1. Esquema de la etapa: Estudio de la influencia de variables.

- En forma simultanea, se utiliza otra bomba peristáltica para dosificar la solución de sulfuro de sodio (40 ppm S^{2-}), también al Reactor 1; el flujo que se dosifica depende de cada una de las combinaciones de variables.
- Se enciende el agitador de paletas del Reactor 1.
- Cuando comienza a rebozar solución del Reactor 1 hacia el Reactor 2, se utiliza otra bomba peristáltica para dosificar la solución de cloruro férrico (4% $FeCl_3$) a la entrada del Reactor 2; el flujo que se dosificó fue 7.35 ml/min. de solución de cloruro férrico.
- Se enciende el agitador de paletas del Reactor 2.
- Cuando comienza a rebozar solución del Reactor 2 hacia el recipiente donde se toma la muestra, comienza a correr el tiempo; considerando el volumen de los reactores (4 L), luego de 10 minutos recién se toma la muestra, aproximadamente 1 L., en el recipiente plástico establecido para la toma de muestras. De esta manera finaliza una de las experiencias; en total fueron 16.
- Se apagan todos los equipos: bombas y agitadores.
- La muestra recolectada es filtrada, tan pronto es recolectada antes de comenzar la siguiente experiencia, utilizando una bomba de vacío y papel de filtro de 0.45 micrones.
- La solución filtrada es guardada en botella plástica para ser analizada por mercurio.

3.3.3. Descripción del arreglo experimental utilizado en la etapa:

Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.

Este arreglo experimental (Figura 3.2.), está compuesto de un reactor, un agitador de paletas, un clarificador, bombas peristálticas, recipientes conteniendo: solución rica, solución de cloruro férrico, solución de sulfuro de sodio, recipientes plásticos para recoger las muestras tratadas.

El funcionamiento del arreglo experimental es el siguiente:

- Se utiliza una bomba peristáltica para dosificar la solución rica (3.6 L/min) al reactor; el flujo se calcula midiendo el volumen de solución bombeada en un determinado tiempo.
- A la solución rica previamente se le reguló el pH a 8.5 y la concentración de cianuro a 10 ppm; el pH se reguló utilizando solución de NaOH y/o H₂SO₄ y un medidor de pH.; la concentración de cianuro se reguló utilizando cianuro de sodio Q.P. y titulando con nitrato de plata.
- En forma simultánea, se utiliza otra bomba peristáltica para dosificar la solución de sulfuro de sodio (9.5 ml/min, 40 ppm S²⁻), al reactor. Se enciende el agitador de paletas del reactor.
- También se utiliza otra bomba peristáltica para dosificar la solución de cloruro férrico (20 ml/min, 4% FeCl₃) al reactor.

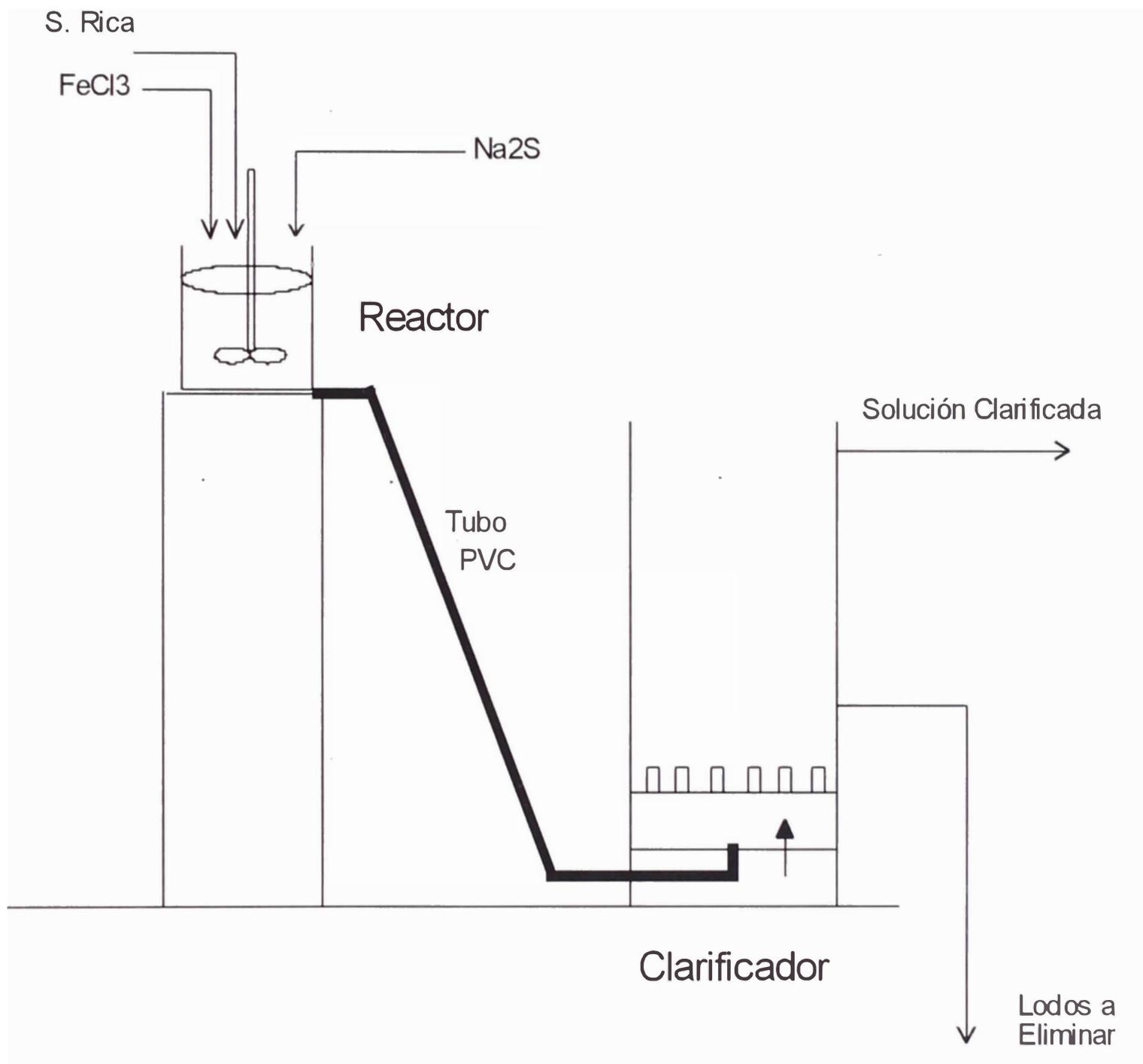


Figura 3.2. Esquema de la etapa: Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio

- El rebose del reactor es llevado mediante una tubería de PVC hacia la parte inferior del clarificador.
- En el clarificador se produce la separación de los sólidos floculados, de tal manera que la solución clarificada reboza por la parte superior y los lodos son eliminados por la parte inferior.
- Se toman aproximadamente 250 ml. de muestra en frascos plásticos cada hora y realizan compósitos cada doce horas; para realizar los compósitos se mezclan todas las muestras correspondientes a las doce horas.
- Esta prueba se realizó en forma continua, sin parar, durante 172 horas.
- Las muestras de compósitos fueron analizadas por mercurio.
- Al término de las 172 horas, se detuvo la prueba, para lo cual se apagaron y limpiaron todos los equipos y recipientes.

3.4. RESULTADOS.

3.4.1. De la etapa: Estudio de la influencia de variables.

En la Tabla 3.4., se presentan los resultados, por duplicado, de las ocho combinaciones posibles, según el diseño experimental, para los dos valores tomados para cada una de las tres variables: $[S^{2-} / Hg^{2+}]$, pH y $[NaCN]$.

Tabla 3.4. Resultados de la etapa de estudio de influencia de variables.

Ensayo número	[S ²⁻]/[Hg ²⁺]	pH	[NaCN]	[Hg ²⁺] (ppb)		
				Réplica 1	Réplica 2	Media (y)
1	2.65	12.00	100	6.35	6.74	6.55
2	2.65	12.00	10	4.24	5.25	4.75
3	2.65	8.50	100	1.88	1.79	1.84
4	2.65	8.50	10	0.79	0.64	0.72
5	0.66	12.00	100	4.27	4.97	4.62
6	0.66	12.00	10	0.59	0.44	0.52
7	0.66	8.50	100	23.35	19.80	21.58
8	0.66	8.50	10	2.43	3.72	3.08

En las Figuras 3.3. y 3.4., se muestran los resultados de ambas réplicas de la Tabla 3.4., de tal manera que la concentración de mercurio remanente en solución está en función de la concentración de cianuro de sodio y pH cuando la relación [S²⁻ / Hg²⁺] toma los valores de 2.65 y 0.66.

En las Figuras 3.5. y 3.6., se muestran los resultados de ambas réplicas de la Tabla 3.4., de tal manera que la concentración de mercurio remanente en solución está en función de la relación molar de sulfuro a mercurio [S²⁻ / Hg²⁺] y de la concentración de cianuro de sodio cuando el pH toma los valores de 12 y 8.5.

En las Figuras 3.7. y 3.8., se muestran los resultados de ambas réplicas de la Tabla 3.4., de tal manera que la concentración de mercurio remanente en solución está en función del pH y de la relación molar de sulfuro a mercurio [S²⁻ / Hg²⁺] cuando la concentración de cianuro de sodio toma los valores de 100 y 10.

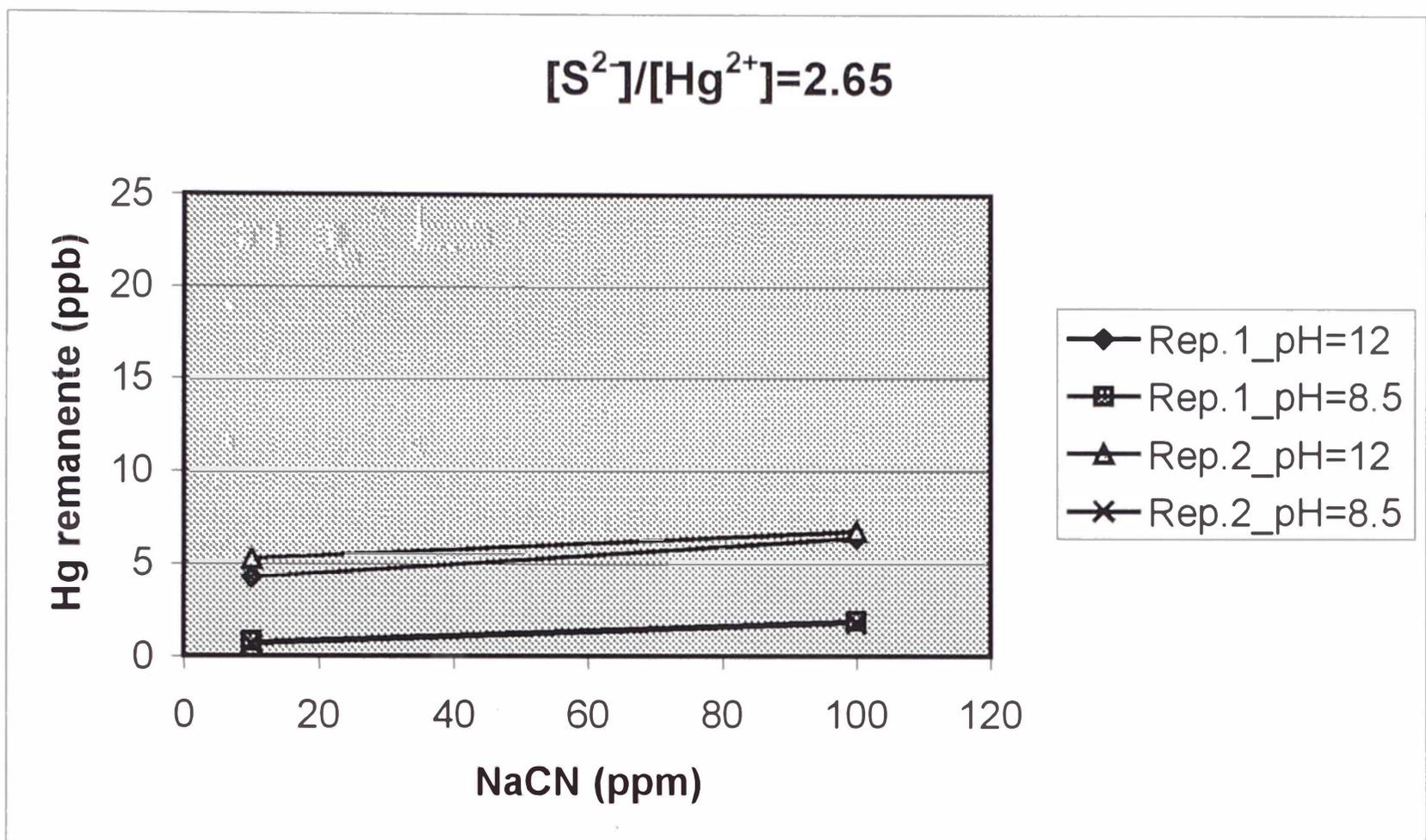


Fig. 3.3. Mercurio remanente en solución en función de la concentración de cianuro de sodio y pH cuando $[S^{2-}]/[Hg^{2+}] = 2.65$

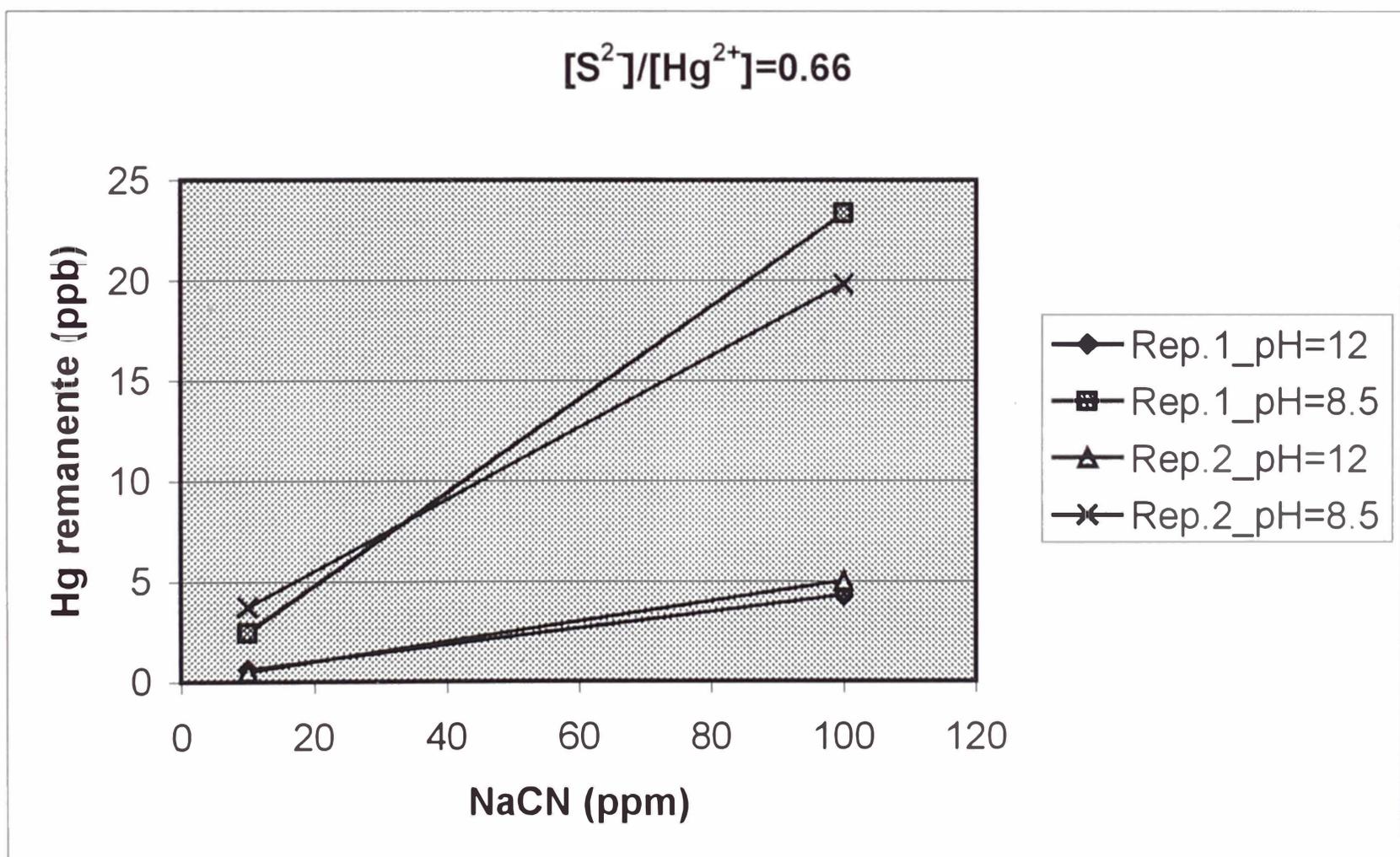


Fig. 3.4. Mercurio remanente en solución en función de la concentración de cianuro de sodio y pH cuando $[S^{2-}]/[Hg^{2+}] = 0.66$

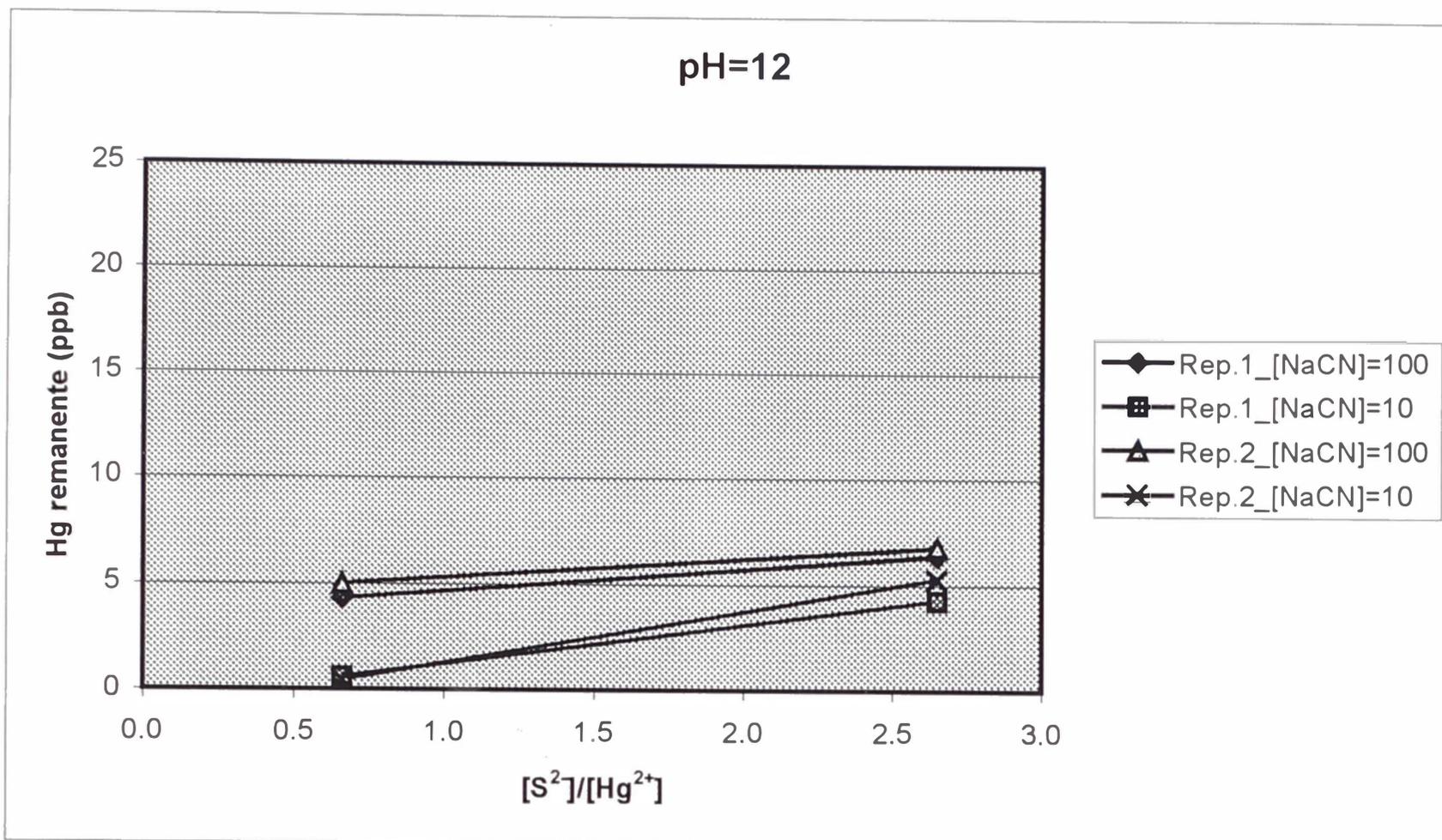


Fig. 3.5. Mercurio remanente en solución en función de la relación molar $[S^{2-}]/[Hg^{2+}]$ y de la concentración de cianuro de sodio cuando el pH = 12

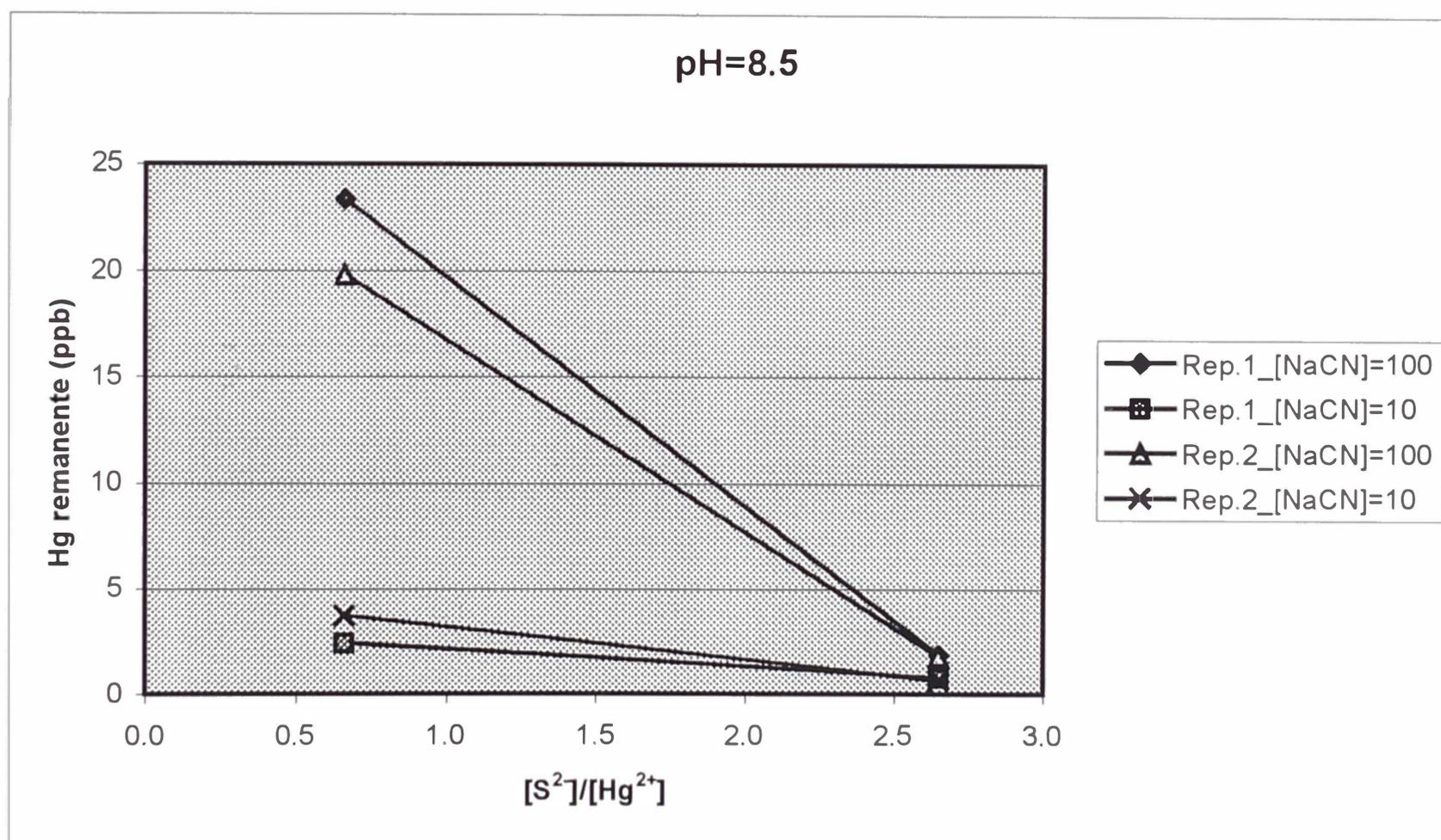


Fig. 3.6. Mercurio remanente en solución en función de la relación molar $[S^{2-}]/[Hg^{2+}]$ y de la concentración de cianuro de sodio cuando el pH = 8.5

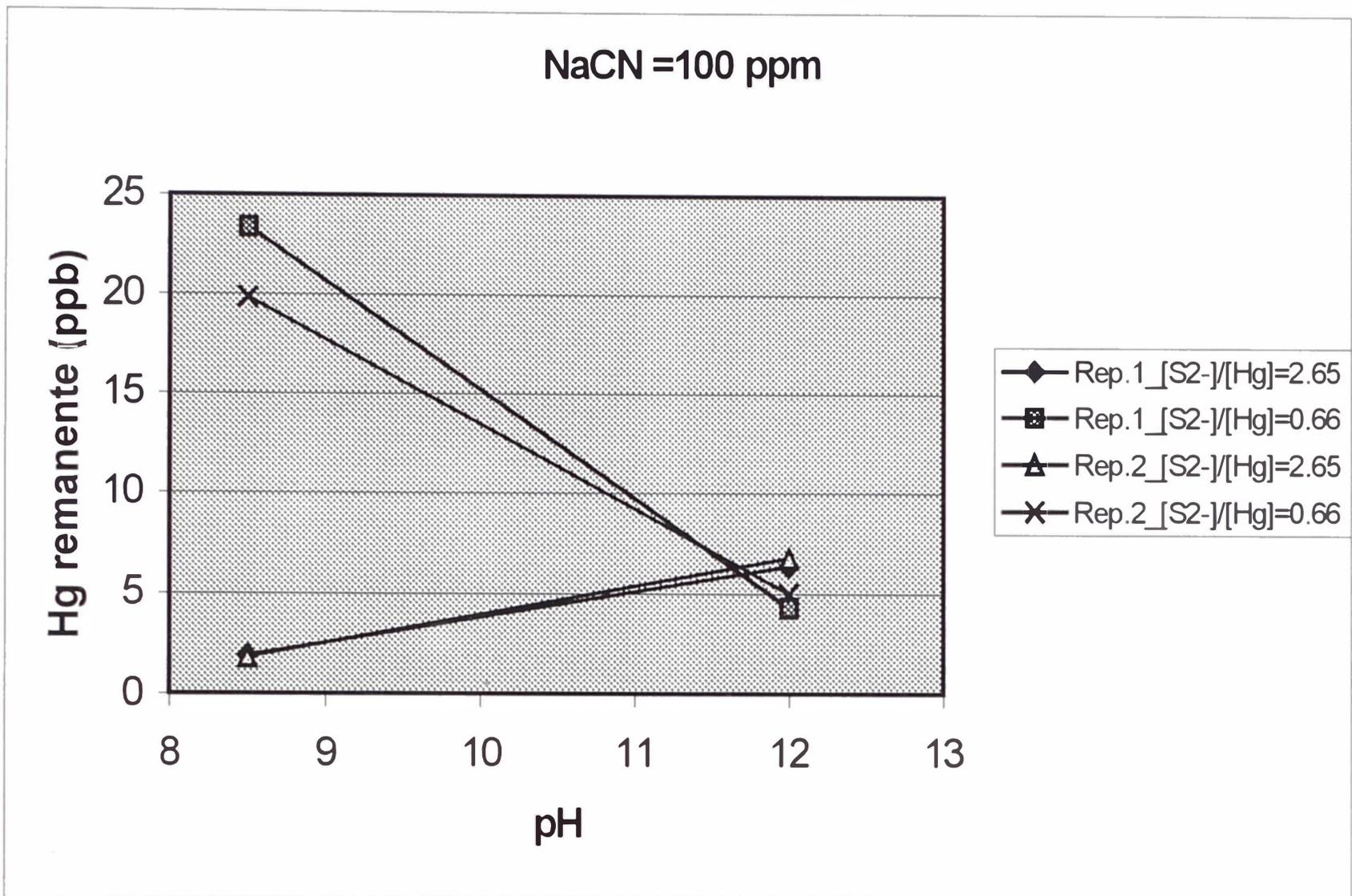


Fig. 3.7. Mercurio remanente en solución en función del pH y de la relación molar $[S^{2-}]/[Hg^{2+}]$ cuando la concentración de cianuro de sodio es 100 ppm.

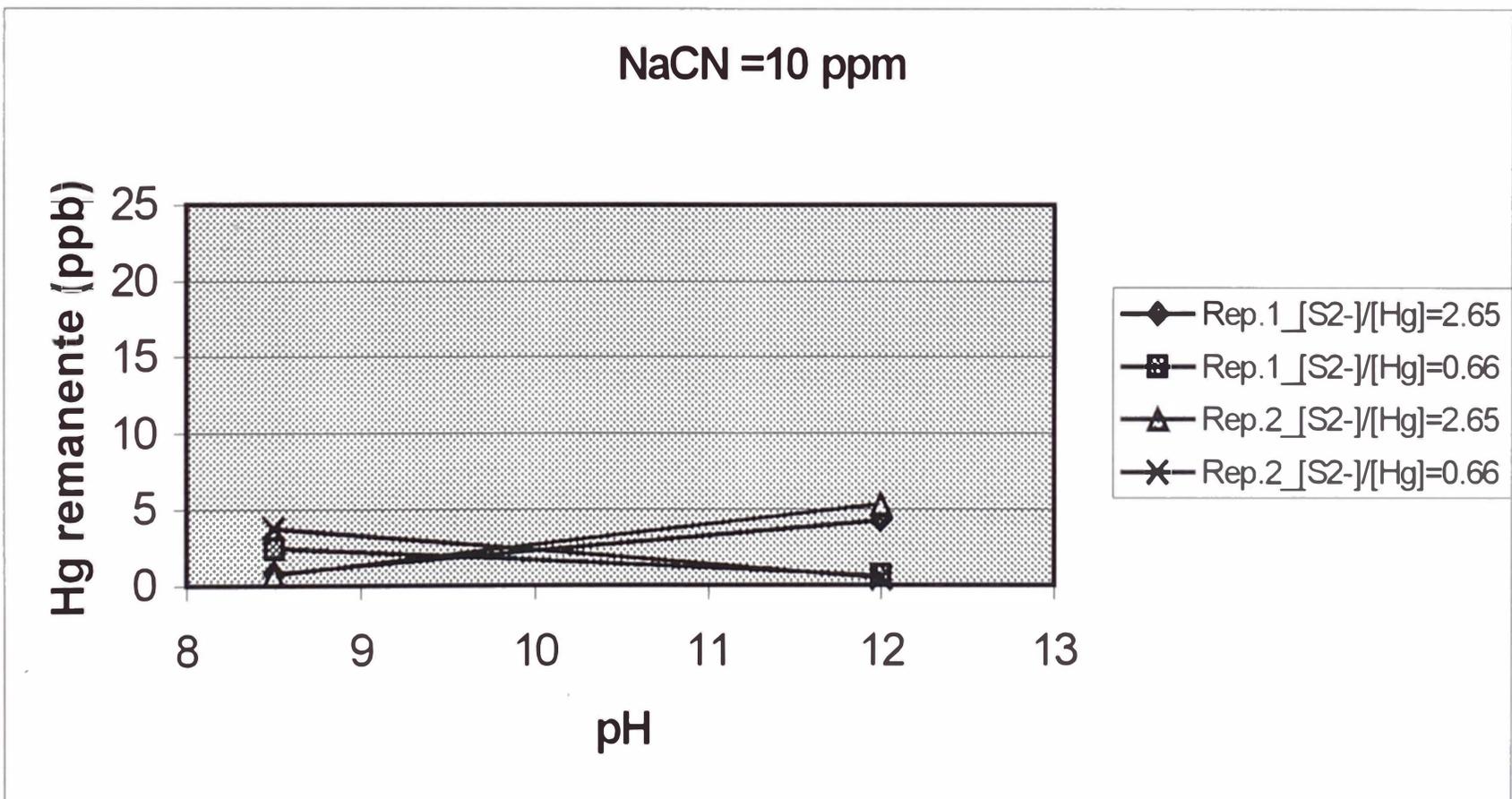


Fig. 3.8. Mercurio remanente en solución en función del pH y de la relación molar $[S^{2-}]/[Hg^{2+}]$ cuando la concentración de cianuro de sodio es 10 ppm.

3.4.2. De la etapa: Estudio de la estabilidad del precipitado de mercurio.

En esta etapa se utilizó las siguientes condiciones:

$$[S^{2-} / Hg^{2+}] = 0.66$$

$$pH = 8.5$$

$$[NaCN] = 10 \text{ ppm}$$

Estas condiciones no son las que dieron los resultados más bajos de mercurio remanente en solución (ver Tabla 3.4.), sin embargo fueron elegidas considerando criterios propios de la operación y costos de reactivos.

En la Tabla 3.5., Figuras 3.9. y 3.10., se muestran los resultados del mercurio remanentes en solución durante 172 horas.

Tabla 3.5. Resultados de la segunda etapa.

Tiempo (horas)	Mercurio (ppb)
0	986.80
43	6.80
84	3.50
108	4.10
121	4.20
152	2.00
159	1.90
167	5.00
172	3.80

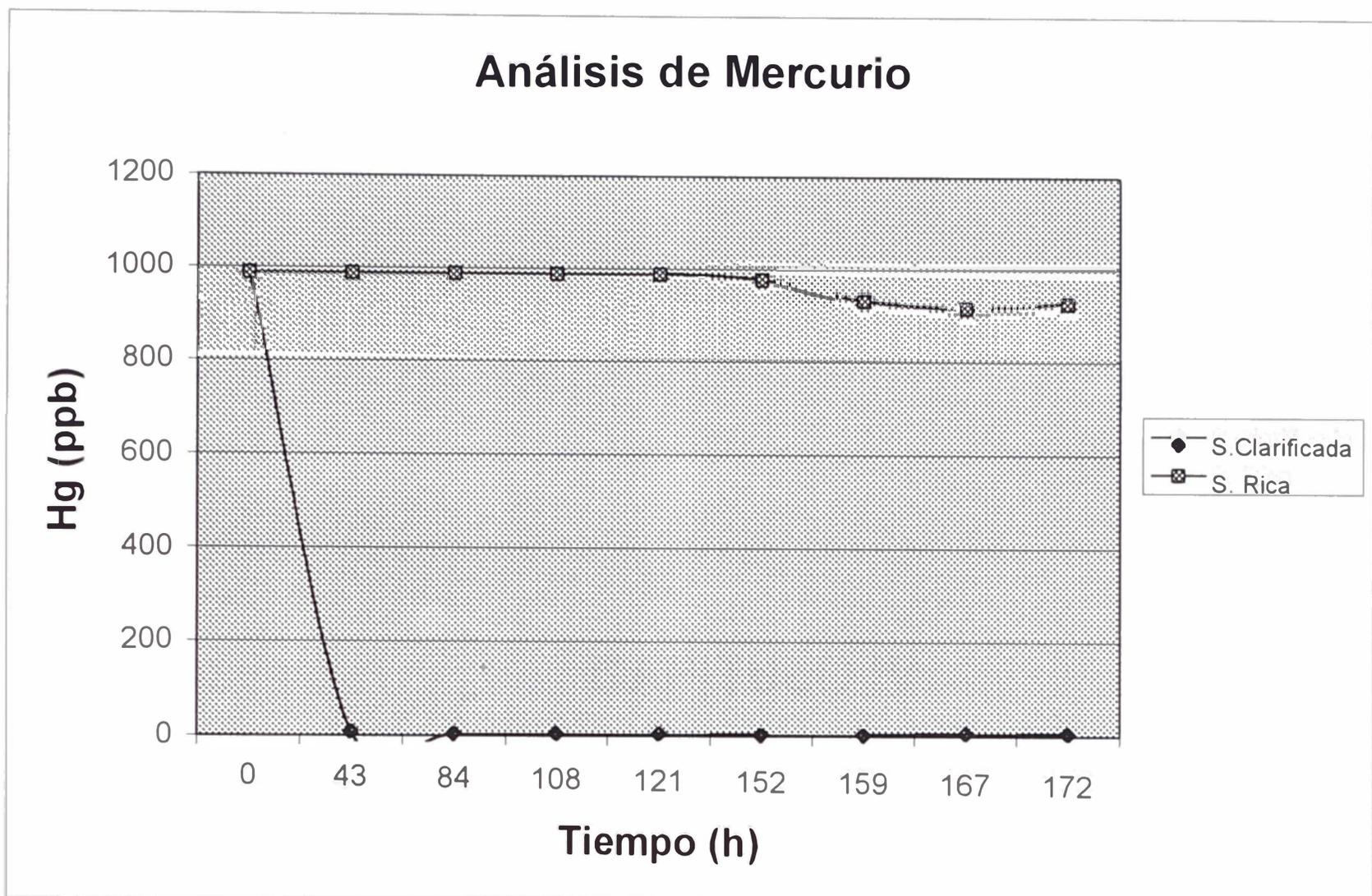


Figura 3.9. Segunda etapa: Mercurio en solución antes y después del tratamiento.

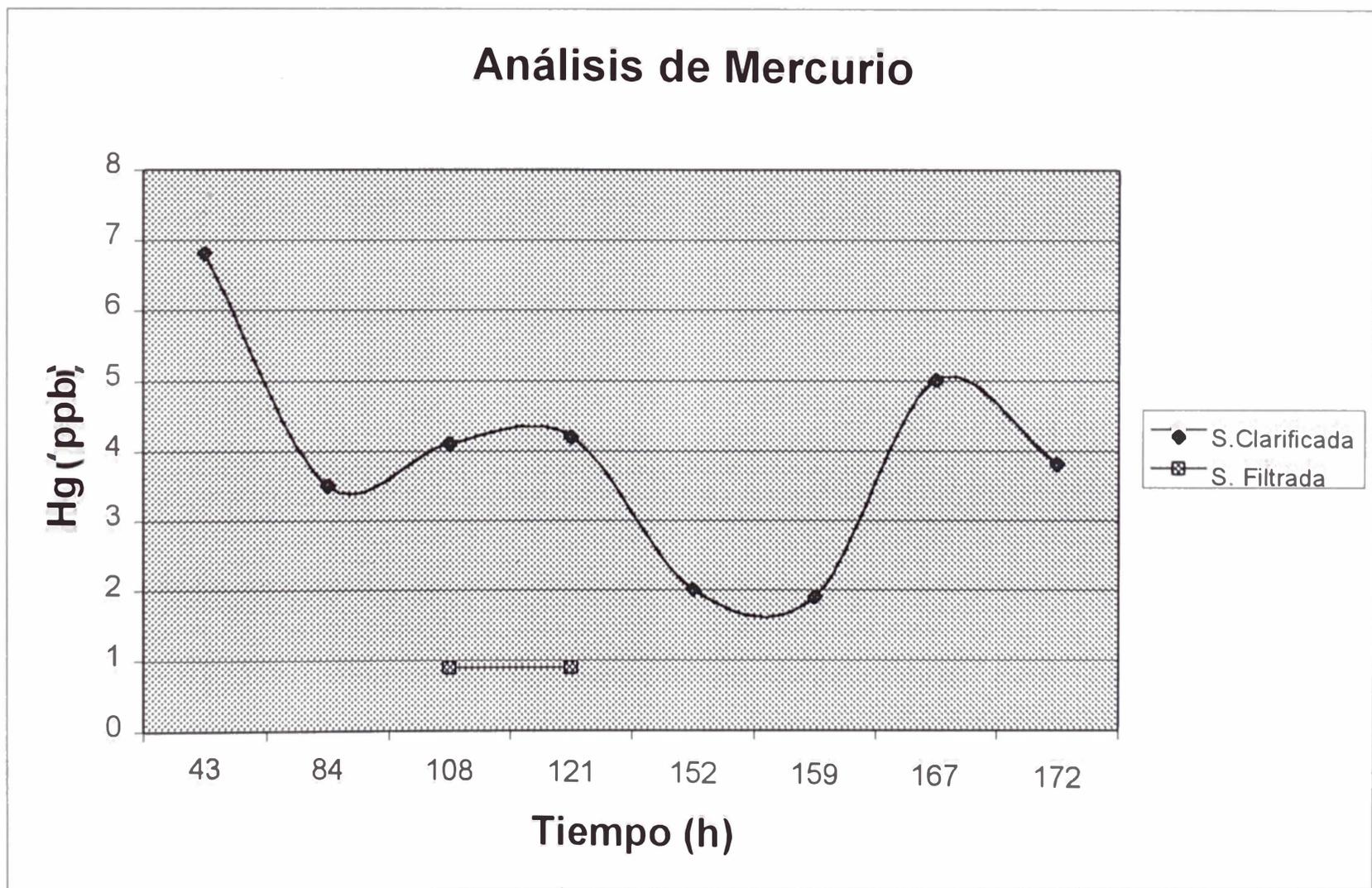


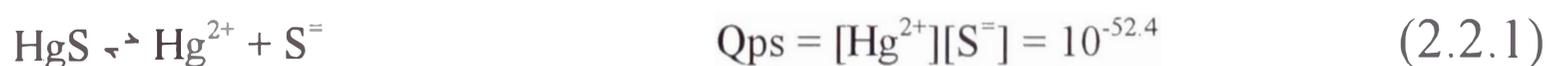
Figura 3.10. Segunda etapa: Mercurio en solución antes y después del tratamiento.

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

4.1. Análisis de resultados.

Comparando las Figuras 3.3. y 3.4., se nota que cuando se incrementa la relación molar $[S^{2-} / Hg^{2+}]$, de 0.66 a 2.65, en promedio disminuye el contenido de mercurio remanente en solución, lo cual también se puede entender como que se precipita más mercurio a medida que aumenta la concentración de sulfuro agregado. Esto puede explicarse considerando que a medida que aumenta el ion sulfuro en solución, desplaza el equilibrio de la reacción (2.2.1.) hacia la formación de precipitado (ver explicación en la sección (2.4.1.)).



Comparando las Figuras 3.5. y 3.6., se nota que cuando se incrementa el pH de 8.5 a 12, en promedio disminuye el contenido de mercurio remanente en solución, lo cual también se puede entender como que se precipita más mercurio a medida que aumenta el pH. Sabemos por lo expuesto en la sección (2.4.2.) que a mayor pH existe mayor disponibilidad de ion sulfuro en solución y por lo tanto se favorecerá la precipitación de mercurio.

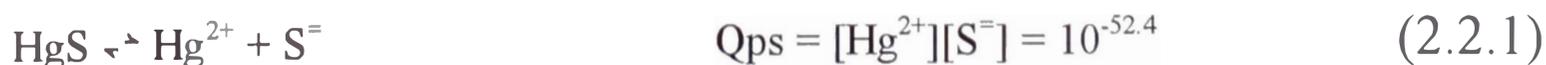
Comparando las Figuras 3.7. y 3.8., se nota que cuando se incrementa la concentración de cianuro de sodio de 10 a 100 ppm, en promedio aumenta el contenido de mercurio remanente en solución, lo cual también se puede entender como que se precipita menos mercurio a medida que aumenta la concentración de cianuro de sodio agregado. Lo anterior se puede explicar de los datos de las Tablas 2.2. y 2.3.; a mayor concentración de cianuro disminuye la concentración de la especie $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y según lo expuesto en la sección (2.4.3.), no se favorece la precipitación de mercurio.

Ahora, consideremos en la Figura 3.4. ($[\text{S}^{2-} / \text{Hg}^{2+}] = 0.66$) para los resultados de mercurio remanente en solución cuando la concentración de cianuro de sodio es 100 ppm y el pH = 8.5; en este punto se tiene la mayor concentración de mercurio remanente en solución, 23.35 y 19.80 ppb, lo que puede explicarse si consideramos que, las condiciones para este punto son las menos favorables para la precipitación de mercurio; esto es, dentro de los rangos estudiados, baja concentración de ion sulfuro, alta concentración de cianuro de sodio y bajo pH, no favorecen la precipitación, según lo expuesto en

las secciones (2.4.1.), (2.4.2.) y (2.4.3.). Voy a considerar el valor de $[S^{2-} / Hg^{2+}] = 0.66$, $[NaCN] = 100$ ppm, $pH = 8.5$, como *condiciones de inicio para análisis por comparación*.

También debemos tener presente que, antes de agregar sulfuro de sodio al sistema, la concentración de mercurio, concentración de cianuro de sodio y pH gobiernan el sistema, pero en el momento que se agrega sulfuro se producen reacciones que compiten de tal manera que, se logra precipitar mercurio desde su valor inicial, aproximadamente 1,000 ppb. hasta valores entre 0.44 y 23.35 ppb.

De las Figuras 3.3. y 3.4., utilizando *las condiciones de inicio para análisis por comparación*, cuando se incrementa la relación $[S^{2-} / Hg^{2+}]$ de 0.66 a 2.65, para $pH = 8.5$ y $[NaCN] = 100$ ppm, se encuentra menor concentración de mercurio remanente en solución (1.79, 1.88 ppb); en este caso podemos considerar que aun cuando el $pH = 8.5$ no favorece la precipitación, debido a que solamente se tiene una disponibilidad de 0.004% (Tabla 2.4.) de la concentración agregada, como ion sulfuro, sin embargo al incrementarse la concentración de sulfuro a 2.65, la disponibilidad de éste aumentará comparado a cuando la $[S^{2-} / Hg^{2+}] = 0.66$ ($0.004\% \times 2.65$ comparado con $0.004\% \times 0.66$), y por lo tanto se desplazará mas el equilibrio de la reacción (2.2.1.) hacia la formación de precipitado.

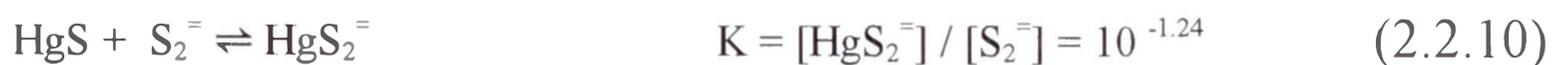


En las Figuras 3.5. y 3.6., utilizando las condiciones de inicio para análisis por comparación, las cuales ocasionan el mayor valor de mercurio remanente en solución; para $[S^{2-} / Hg^{2+}] = 0.66$ y $[NaCN] = 100$ ppm, cuando se incrementa el pH de 8.5 a 12, la concentración de mercurio remanente en solución disminuye a 4.27 y 4,97 ppb ; lo anterior se puede explicar considerando que manteniendo $[S^{2-} / Hg^{2+}]$ y $[NaCN]$, a un mayor pH la disponibilidad de ion sulfuro se incrementa, pues tendremos que a pH = 12 la $[S^{2-}] = 11\%$ comparado con una $[S^{2-}] = 0.004\%$ a pH = 8.5 (ver Figura 2.4. y Tabla 2.4.); el tener mayor disponibilidad de ion sulfuro para reaccionar, desplaza el equilibrio de reacción (2.2.1), hacia la precipitación de mercurio.

En las Figuras 3.7. y 3.8., utilizando las condiciones de inicio para análisis por comparación, las cuales ocasionan el mayor valor de mercurio remanente en solución; para $[S^{2-} / Hg^{2+}] = 0.66$ y pH = 8.5, cuando se disminuye la concentración $[NaCN]$ de 100 a 10 ppm, disminuye la concentración de mercurio remanente en solución a 2.43 y 3.72 ppb; lo anterior se explica considerando que a menor concentración de cianuro de sodio, aumenta la concentración de las especies que favorecen la precipitación, según lo expuesto en la sección (2.4.3.).

En la Figura 3.7., cuando la $[NaCN] = 100$ ppm (que no favorece la precipitación de mercurio), se observa que a pH = 8.5 (que no favorece precipitación) al incrementar la $[S^{2-} / Hg^{2+}]$ de 0.66 a 2.65, disminuye la concentración de mercurio remanente en solución a 1.88 y 1.79 ppb; en cambio

cuando el pH = 12, (que si favorece precipitación) al incrementar la $[S^{2-} / Hg^{2+}]$ de 0.66 a 2.65, en este caso aumenta la concentración de mercurio remanente en solución de 4.27 y 4.97 ppb a 6.35 y 6.74 ppb; lo anterior se puede explicar considerando que para el primer caso la disponibilidad de ion sulfuro es 0.004% mientras que para el segundo caso es 11%; entonces en ambos casos procederá la reacción de precipitación de mercurio (2.2.1.), sin embargo en el segundo caso existirá un exceso de ion sulfuro que permitirá la redisolución del precipitado hacia la formación de la especie soluble $[HgS_2^-]$, según la reacción (2.2.10) y lo expuesto en la sección (2.4.1.):



Con respecto a los resultados de la segunda etapa, las figuras 3.9. y 3.10., muestran los mismos resultados; la figura 3.10. tiene una escala mas pequeña que permite identificar los valores de mercurio de la solución tratada. En la figura 3.9. se puede apreciar que la solución a ser tratada mantiene durante las 172 horas un valor alto de mercurio, entre 900 y 1000 ppb. En la figura 3.10., se tienen los valores de mercurio remanente en la solución tratada, entre 2 y 5 ppb, durante 172 horas. Considerando que las condiciones para esta prueba continua fueron $[S^{2-} / Hg^{2+}] = 0.66$, pH = 8.5 y $[NaCN] = 10$ ppm, y comparando con los resultados de la primera etapa, Tabla 3.4., para estas mismas condiciones (2.43 y 3.72 ppb), nos damos cuenta que estamos en el mismo rango de valores, con lo cual se confirman la estabilidad del precipitado de sulfuro de mercurio, pues se mantiene el rango de valores bajos de mercurio remanente en la solución tratada durante 172 horas.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENMDACIONES

5.1. Conclusiones.

- Se ha conseguido establecer un proceso hidrometalúrgico para reducir los niveles de mercurio de soluciones cianuradas.
- Se ha logrado precipitar mercurio de soluciones cianuradas, obteniendose los valores bajos de mercurio remanente en solución, entre 2 y 5 ppb, con una realción molar $[S=] / [Hg^{2+}] = 0.66$, un pH = 8.5 y una $[NaCN] = 10$ ppb.
- Se ha logrado mantener estable el precipitado de mercurio durante 172 horas continuas de operación del proceso que se estudió.

5.2. Recomendaciones.

- Evaluar la influencia del proceso a escala industrial.
- Evaluar la influencia del proceso sobre la estabilidad de los complejos cianurados de oro.

CAPITULO VI

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

6.1. Referencias bibliográficas.

1. Staker, W. L., Simpson, W. W., Sandberg, R. G., "Mercury removal from cyanide leach solution", USBM, Chapter 12, Proceedings from the 1983 SME Fall Meeting, Salt Lake City, Utah, October 1983, págs. 119-127.
2. Sheerin, C. H., Smith, R. A., Eiselein, M. G., "Effect of Mercury on The Merrill-Crowe Process at FMC's Paradise Peak Mine", Gold 90, Chapter 23, 1990, págs. 235-245.
3. Wan, R. Y., "Mercury Removal - Progrees Report II", Memorandum to

K.M. Le Vier, Newmont Metallurgical Services, August 1993.

4. Sandberg R. G., Simpson, W. W., Staker, W. L., "Calcium Sulfide precipitation of Mercury during cyanide leaching of Gold Ores", Report of Investigation 8907, USBM, 1984.
5. Simpson, W. W., Staker, W. L., Sandberg, R. G., "Calcium Sulfate precipitation of mercury from Gold-Silver cyanide leach slurries", Report of Investigation 9042 USBM, 1986.
6. Lorengo, J. A., "The removal of mercury from cyanide leach solutions using Potassium Dimethyl Dithiocarbamate", Thesis for the degree of Master of Science in Metallurgical Engineering, University of Nevada, Reno, December 1995.
7. Ramette, R. W., "Equilibrio y análisis químico", Fondo Educativo Interamericano, E.U.A., 1983, págs. 467-471, 768, 746.
8. Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Química Inorgánica Avanzada", Ed. Limusa, Mexico, 1980, págs. 164-173,
9. Demitras, G. C., Russ, C. R., Salmon, J. H., Weber, J. H., Weiss, G. G., "Química Inorgánica", Prentice Hall / Hall International, España, 1973, pag. 31.

10. Tossell, J. A., "Calculation of the structures, stabilities, and properties of mercury sulfide species in aqueous solution", *Journal of Physical Chemistry A*, 105 (5), 2001, págs. 935-941.
11. Morel, J. A., Hemond, H. F., "Mercury speciation in presence of polysulfides", *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2000, págs. 2196-2200.
12. Paquette, K. E., Helz, G. R., "Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters – The importance of zero valent sulfur", *Environmental Science & Technology*, 31(7), 1997, pags. 2148-2153.
13. McNeel, T. E., "Solubility of mercuric sulfide in aqueous sulfide solutions", Buckman Laboratories, Unpublished correspondence, 1995.
14. Franson, M. A. H., "Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales", APHA, AWWA, WPCF, Ediciones Diaz de Santos, España, 1992, págs. 4-106 – 4-107, 2-38 – 2-39, 3-95 – 3-96, 3-106 – 3-107, 2-57 – 2-58, 3-134 – 3-135 – 3-135, 3-111 – 3-112, 3-162, 3-180.
15. Mazarrasa, D., "Toxicología del mercurio", *Mapfre Seguridad* No. 29, 1988, págs. 29-35.

16. Suchanek, T., "The role of the sulphur bank mercury mine site in the dynamics of mercury transport and bioaccumulation within the clear lake aquatic ecosystem", Sulphur bank mercury mine superfund site clear lake, California, March 1997.

17. Box, G., Hunter, W., Hunter, S., "Estadística para Investigadores", Editorial Reverté S.A., España, 1993, págs. 317-329.