

**OXIDACIÓN DE CIANURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y  
PRECIPITACIÓN DE MERCURIO CON SULFURO DE SODIO EN EFLUENTES  
PROVENIENTES DE LA MINERÍA DE ORO**

**LAURA MARÍA AVECEDO AFANADOR  
JOHAN ALEXANDER GÓMEZ ÁLVAREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014**

**OXIDACIÓN DE CIANURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y  
PRECIPITACIÓN DE MERCURIO CON SULFURO DE SODIO EN EFLUENTES  
PROVENIENTES DE LA MINERÍA DE ORO**

**LAURA MARÍA AVECEDO AFANADOR  
JOHAN ALEXANDER GÓMEZ ÁLVAREZ**

**Trabajo de grado presentado para optar por el título de  
QUÍMICO**

**Directora**

**MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ  
Química. M.Sc., Ph.D.**

**Codirector**

**JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA  
Químico. M.Sc., Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

## DEDICATORIA

*A Dios, por ser el guía en el transitar del camino de la vida, quien me da la confianza y la sabiduría para ser mejor cada día y lograr mis sueños.*

*A mi madre por el gran amor y la devoción que tuvo conmigo, por el apoyo ilimitado e incondicional que siempre me ha dado, por tener siempre la fortaleza de salir adelante sin importar los obstáculos, por haberme formado como una mujer de bien, y por darme la vida y enseñarme a vivirla.*

*A mi querido esposo Tulio Andrés por entenderme y apoyarme incondicionalmente, por ayudarme a ser cada día mejor persona y aguantarme cada día de nuestras vidas juntos, sin su apoyo, esta etapa de mi vida no habría podido ser realidad. **GRACIAS MI VIDA.***

*A mis suegros Tulio Prada y Blanca Sánchez por el apoyo incondicional, y el amor que me profesan cada día.*

*A mis amigos: Carlos Alberto, Sandra Viviana, Hugo Alfonso, Mario Alfonso, Jenny Marcela, Johan Alexander y a todos los amigos que han estado a mi lado, porque de cada uno de ustedes he aprendido algo valioso para mi vida.*

***LAURA MARIA ACEVEDO AFANADOR***

## DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

*La vida se ve invadida de retos y emociones y es hermoso cuando los retos son cumplidos  
y las emociones compartidas.*

*Se cierra un ciclo e inicia otro...*

Son muchas las personas a las cuales les debo sentimientos, tiempo, enseñanzas, consejos  
y esfuerzos compartidos, algunas están presentes, hay otras que no. Para todas ellas,  
familiares, compañeros, docentes, amigos y a ti mi amor, mis más sinceros  
agradecimientos.

Mami

*Eres la principal de todos, gracias por tu apoyo y confianza, gracias a ti puedo  
cumplir mis sueños y sé que este libro hace parte de los tuyos. No soy médico,  
pero seré Doctor. Te Amo.*

Papá

*Este es un logro que quiero compartir contigo, por fin, sé que fue largo pero lo  
logré. Todo lo que uno se propone con esfuerzo y determinación lo puede hacer.  
Dame un tiempo y viajaremos por todo el mundo. Igual Te Amo.*

Abuelos

*Tomado de sus manos inicié el aprendizaje en mi vida, gracias por sus consejos,  
son más valiosos que el diploma que me darán. Espero compartir con ustedes  
muchos años más. La vida te enseña y ustedes me han dado muchos años de sus  
vidas, gracias.*

Amor

*Gracias Mi Niña Consentida, tu eres el motor que impulsó lo que ahora soy, cada  
palabra de este libro es pensando en ti. Mis mejores recuerdos en mi carrera  
siempre son los que viví contigo. Estás un poco lejos, pero te deseo como siempre  
lo mejor. La distancia no empaña mis sentimientos y quiero vivir contigo el resto  
de mis días. Sencillamente, te adoro.*

*nj.*

*Johan Gómez Álvarez*

## AGRADECIMIENTOS

A **Dios**, por guiar nuestros caminos y darnos la sabiduría necesaria para tomar todas las decisiones en nuestra vida.

Agradecemos a los **docentes de la Escuela de Química** por la formación y aportes brindados, por compartirnos el conocimiento necesario para alcanzar la meta de ser profesionales. Al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (**GIMBA**). A la profesora **Elcy María Córdoba** por facilitarnos el laboratorio y así desarrollar la parte experimental del proyecto. A la **Tq. Yury López** y la **Qca. Ivette Chaparro**, por su colaboración en el Laboratorio GIMBA. Al ingeniero **Jesús Delgado** por su enorme contribución durante la etapa experimental. Asimismo al **Laboratorio de Consultas Industriales** de la UIS en cabeza de la profesora **Yolanda Vargas**, por su apoyo en los análisis de absorción atómica. Al **Laboratorio de Difracción de Rayos X** en cabeza del profesor **José Antonio Henao**. A **José Luis Pinto** por su apoyo con los análisis de DRX.

Al **Laboratorio de Química de Producción** en cabeza del **Químico Álvaro Villar** por su colaboración y gestión para el análisis complementario de las muestras. A los **Químicos Javier Espinosa** y **Luis Cortez** por su apoyo en los análisis de IR.

Al Químico **Msc. Fredy Gonzalo Carvajal Serrano** por sus aportes en el análisis de los espectros IR de las muestras. Al **Qco. Carlos Alberto Torres Camacho** por su inconmensurable colaboración y asesoría en el desarrollo de este proyecto.

A nuestros directores de la universidad Industrial de Santander, la **Dra. Martha Eugenia Niño Gómez** y el **Dr. Julio Andrés Pedraza Avella**, por la confianza depositada en nosotros para llevar a cabo el presente estudio.

A **nuestros padres**, por brindarnos el apoyo necesario para cumplir nuestros sueños y metas.

A **Tulio Prada** y **Nathalia Moreno**, quienes acompañan nuestras vidas y nos apoyen incondicionalmente.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>16</b>
<b>1 OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>2 CONCEPTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>19</b>
2.1 ASPECTOS QUIMICOS DEL CIANURO .....	19
2.1.1 Clasificación de los Compuestos de Cianuro: .....	19
2.1.2 Principales Fuentes de Cianuro: .....	20
2.1.3 Degradación del Cianuro: .....	21
2.1.3.1 Degradación Natural: .....	21
2.1.3.2 Oxidación Química:.....	23
2.1.4 Peróxido de hidrógeno: .....	24
2.1.5 Precipitación:.....	27
2.1.6 Biodegradación: .....	27
2.1.7 Toxicidad del cianuro: .....	28
2.1.8 Métodos de cuantificación de cianuro:.....	29
2.1.8.1 Destilación con NaOH:.....	29
2.1.8.2 Métodos potenciométricos: .....	29
2.1.8.3 Método espectrofotométrico:.....	29
2.2 ASPECTOS QUÍMICOS DEL MERCURIO .....	30
2.2.1 Precipitación del mercurio: .....	32
2.2.2 Toxicidad del mercurio: .....	33
<b>3 ANTECEDENTES .....</b>	<b>35</b>
3.1 TRATAMIENTO DE CIANURO .....	35
3.2 TRATAMIENTO DE MERCURIO.....	38
<b>4 METODOLOGÍA .....</b>	<b>40</b>
4.1 EVALUACIÓN DE LA OXIDACION DE CIANURO.....	40
4.2 EVALUACIÓN DEL SULFURO DE SODIO PARA LA PRECIPITACIÓN DE MERCURIO.....	42

<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</b>	<b>45</b>
5.1	RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO LIBRE UTILIZANDO PEROXIDO DE HIDROGENO Y CATALIZADOR DE COBRE .....	45
5.1.1.1	Efecto de la concentración de Peróxido de Hidrógeno: .....	45
5.1.2	Efecto de la concentración del catalizador de cobre: .....	52
5.2	RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO LIBRE UTILIZANDO PEROXIDO DE HIDROGENO SIN CATALIZADOR DE COBRE.....	55
5.3	RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO LIBRE UTILIZANDO PEROXIDO DE HIDROGENO EN EFLUENTE REAL .....	59
5.4	VIABILIDAD ECONÓMICA DE OXIDAR CIANURO LIBRE CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO .....	61
5.5	PRECIPITACIÓN DE MERCURIO CON SULFURO DE SODIO COMO AGENTE PRECIPITANTE .....	61
5.6	RESULTADOS DE LA PRECIPITACIÓN DE MERCURIO EN EFLUENTE REAL CON SULFURO DE SODIO COMO AGENTE PRECIPITANTE.....	68
5.7	VIABILIDAD ECONÓMICA DE PRECIPITAR MERCURIO CON SULFURO DE SODIO .	69
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>70</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>71</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>71</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>74</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ciclo del cianuro y procesos que lo controlan en la degradación natural. ....	22
<b>Figura 2:</b> Esquema experimental de la evaluación de oxidación de cianuro. ....	41
<b>Figura 3:</b> Esquema experimental de la evaluación de la precipitación del mercurio. ....	43
<b>Figura 4:</b> Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 20 ppm de Cu <sup>2+</sup> + .....	47
<b>Figura 5:</b> Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 ppm de Cu <sup>2+</sup> + .....	48
<b>Figura 6:</b> Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 100 ppm de Cu <sup>2+</sup> + .....	49
<b>Figura 7:</b> Solución de cianuro de sodio en agua destilada con hidróxido de sodio (A). Formación de óxido de cobre (I) (B). ....	50
<b>Figura 8:</b> Inicio de burbujeo de oxígeno en la solución (A). Solución luego de la desaparición del óxido de cobre (I) (B). ....	51
<b>Figura 9:</b> Coloración verdosa por la formación del CuOH <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 10:</b> Oxidación de Cianuro para diferentes concentraciones del catalizador de cobre Cu <sup>2+</sup> +. ....	54
<b>Figura 11:</b> Porcentaje de la Oxidación de Cianuro sin catalizador. ....	57
<b>Figura 12:</b> Porcentaje de la oxidación de cianuro. ....	58
<b>Figura 13:</b> Bajo burbujeo en la solución sin catalizador (A). Aumento del burbujeo por la presencia de catalizador (B). ....	59
<b>Figura 14:</b> Reacción del peróxido de hidrógeno sobre una muestra de un efluente real. ....	60
<b>Figura 15:</b> Sólido obtenido de la filtración de la solución final de cianuro luego de la reacción con peróxido de hidrógeno. ....	60
<b>Figura 16:</b> Formación del precipitado de sulfuro de mercurio. ....	62
<b>Figura 17:</b> Precipitado de sulfuro de mercurio. ....	62
<b>Figura 18:</b> Precipitado de sulfuro de mercurio, relación molar Hg <sup>2+</sup> : Na <sub>2</sub> S de 1:0.8 .....	63
<b>Figura 19:</b> Relación molar Hg <sup>2+</sup> : Na <sub>2</sub> S de 1:2 .....	64
<b>Figura 20:</b> Porcentaje de precipitación de mercurio. ....	65
<b>Figura 21:</b> Precipitado de sulfuro de mercurio. ....	67
<b>Figura 22:</b> Titulador automático (Metrohm 751 GPD Titrimo).....	75
<b>Figura 23:</b> Estandarización del nitrato de plata (AgNO <sub>3</sub> ).....	76
<b>Figura 24:</b> cuantificación del cianuro libre.....	77
<b>Figura 25:</b> Análisis de muestra sólida por SEM. Micrografía (Izq), Espectro (Der). ....	89

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Principales formas químicas de cianuro. ....	20
<b>Tabla 2:</b> Procesos de oxidación química en el tratamiento de cianuro. ....	24
<b>Tabla 3:</b> Compuestos inorgánicos de mercurio más comunes en la naturaleza. ....	31
<b>Tabla 4:</b> Datos de la oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 20 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	46
<b>Tabla 5:</b> Datos de la oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 50 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	46
<b>Tabla 6:</b> Datos de la oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 100 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	47
<b>Tabla 7:</b> Porcentajes de oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 20 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	52
<b>Tabla 8:</b> Porcentajes de oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 50 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	53
<b>Tabla 9:</b> Porcentajes de oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 100 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	53
<b>Tabla 10:</b> Datos de la oxidación de cianuro en soluciones acuosas sin catalizador. ....	56
<b>Tabla 11:</b> Porcentajes de oxidación de cianuro en soluciones acuosas sin catalizador. ....	56
<b>Tabla 12:</b> Porcentajes de Precipitación de mercurio en soluciones acuosas. ....	65
<b>Tabla 13:</b> Resultados de CN para cada relación $\text{CN}:\text{H}_2\text{O}_2$ sin $\text{Cu}^{+2}$ . ....	82
<b>Tabla 14:</b> Resultados de CN para cada relación $\text{CN}:\text{H}_2\text{O}_2$ con 20 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	83
<b>Tabla 15:</b> Resultados de CN para cada relación $\text{CN}:\text{H}_2\text{O}_2$ con 50 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	84
<b>Tabla 16:</b> Resultados de CN para cada relación $\text{CN}:\text{H}_2\text{O}_2$ con 100 ppm de $\text{Cu}^{+2}$ . ....	85
<b>Tabla 17:</b> Resultados del análisis de muestra sólida por SEM. ....	89

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> ESTANDARIZACION DE LA SOLUCION DE NITRATO DE PLATA.....	75
<b>ANEXO B.</b> DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE CIANURO LIBRE EN SOLUCIONES ACUOSAS.....	77
<b>ANEXO C.</b> CALCULOS DEL VOLUMEN DE PEROXIDO DE HIDROGENO EN LAS PRUEBAS DE OXIDACION.....	78
<b>ANEXO D.</b> CALCULO DE LA CANTIDAD DE Na <sub>2</sub> S.....	79
<b>ANEXO E.</b> CUANTIFICACION DEL CIANURO LIBRE.....	80
<b>ANEXO F.</b> CALCULO DEL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN.....	81
<b>ANEXO G.</b> DATOS DE CONCENTRACIÓN DE CIANURO LIBRE EN LA FASE EXPERIMENTAL.....	82
<b>ANEXO H.</b> ANALISIS DRX DE PRECIPITADO.....	87
<b>ANEXO I.</b> ANALISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DEL PRECIPITADO.....	88

## RESUMEN

**TÍTULO:** OXIDACIÓN DE CIANURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y PRECIPITACIÓN DE MERCURIO CON SULFURO DE SODIO EN EFLUENTES PROVENIENTES DE LA MINERÍA DE ORO.\*

**AUTORES:** ACEVEDO A., Laura M.; GÓMEZ A., Johan A.\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Cianuro, oxidación, mercurio, precipitación, reducción, amalgama, Peróxido de hidrógeno, Sulfuro de Sodio.

**DESCRIPCIÓN:** El uso de cianuro y mercurio es muy frecuente en la extracción de oro a nivel mundial, ya que se unen fácilmente a los metales, forman amalgamas y permiten la extracción de las menas. Gran parte del mercurio y cianuro es arrojado al medio ambiente, contaminando suelos y ríos y generando un gran impacto medioambiental con enorme riesgo para la salud humana, puesto que puede ser absorbido por animales y llegar en la cadena alimenticia a los humanos. El principal objetivo de esta investigación fue poder establecer las mejores condiciones de reacción para disminuir las concentraciones de cianuro mediante una oxidación química con peróxido de hidrógeno en presencia de sulfato de cobre. Asimismo se planteó la precipitación de mercurio utilizando sulfuro de sodio en presencia de cloruro de hierro.

Se seleccionaron tres tiempos de reacción y tres relaciones estequiométricas entre el peróxido de hidrógeno y el cianuro al igual que entre el sulfuro de sodio y el mercurio. Se usó sulfato de cobre como catalizador en la reacción de oxidación del cianuro y el cloruro de hierro como un competidor selectivo en la reacción del mercurio. Se hizo seguimiento de las concentraciones de cianuro y mercurio a través del tiempo durante la reacción con lo cual se obtuvo el perfil de eliminación de las dos especies de la fase acuosa. Se analizaron las mejores condiciones de reacción tanto para la oxidación del cianuro como para la precipitación del mercurio con lo cual se obtuvo una oxidación del 98 por ciento de cianuro libre y una precipitación del 97 por ciento de mercurio presente en soluciones acuosas sintéticas.

Finalmente se llevó a cabo la oxidación y la precipitación en soluciones reales provenientes de los desechos de la explotación de una de las minas de oro en el departamento de Santander (Colombia).

---

\* Trabajo de Investigación.

\*\* Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias, Escuela de Química, Directora: Qca. PhD. Martha Eugenia Niño Gómez, Codirector: PhD Julio Andrés Pedraza Avella.

## ABSTRACT

**TITLE:** CYANIDE OXIDATION WITH HYDROGEN PEROXIDE AND MERCURY PRECIPITATION WITH SODIUM SULFIDE IN GOLD MINING EFFLUENT.\*

**AUTORS:** ACEVEDO A., Laura M.; GÓMEZ A., Johan A.\*\*

**KEY WORDS:** Cyanide, free cyanide, oxidation of cyanide, mercury, mercury precipitation.

**DESCRIPTION:** The use of cyanide and mercury is very frequent in gold mining worldwide, due to the fact that is easily joined to metals; they form amalgams and allow the ores extraction. Much of the mercury and cyanide are thrown to the environment, contaminating lands and rivers and creating a major environmental impact with a huge risk to human health, as they can be absorbed by animals getting into the food chain to humans.

The main goal of this research was to establish the best reaction conditions to reduce cyanide concentration through a chemical oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper sulfate. Additionally, it was set out mercury precipitation using sodium sulfide in the presence of ferric chloride.

Three reaction times and three stoichiometric relations between hydrogen peroxide and cyanide as well as sodium sulfured and mercury were selected. Copper sulfate was used as catalyst in the cyanide oxidation reaction and iron chloride as a selective competitor in mercury reaction. Monitoring cyanide concentrations and mercury made over time with the reaction, whereupon it was obtained the elimination profile of two aqueous phases. It was analyzed the best reaction conditions for both the cyanide oxidation and mercury precipitation whereupon it was obtained a 98 percent oxidation of free cyanide and 97 percent mercury in synthetic aqueous solutions.

Finally it was carried out the oxidation and precipitation in real solutions coming from the wastes in exploitation of a gold mine in Santander.

---

\* Research work.

\*\* Universidad Industrial de Santander, Science Faculty, Chemical School. Director: PhD. Martha Eugenia Niño Gómez, Co-director: PhD. Julio Andrés Pedraza Avella.

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de recuperación de metales preciosos requieren el uso de sustancias capaces de separar el metal de interés, de la roca matriz. Convencionalmente en la minería artesanal se utilizan cianuro y mercurio para separarlos de las menas por medio de un proceso disolución y amalgamación. Sin embargo, los subproductos de la cianuración y precipitación de oro generan soluciones acuosas con alto contenido de cianuro libre y mercurio, así como complejos de cianuro que pueden ser muy tóxicos y contaminan tanto el aire como las fuentes hídricas; de tal forma que el mercurio llega a las plantas y a los animales, ingresando a la cadena alimenticia de los seres humanos.

Las emisiones de mercurio debido a la minería artesanal, se encuentran alrededor de 50 a 500 ton. anuales y cerca del 90% proviene de América Latina. En el país la contaminación por mercurio se concentra en la minería aurífera artesanal y en 2010 aportaba cerca de 180 toneladas anuales <sup>[6]</sup>.

En este proyecto se establecieron las mejores condiciones, a nivel de laboratorio, para la aplicación de un sistema de tratamiento de efluentes de minería con peróxido de hidrógeno y sulfuro de sodio, cuya efectividad fue evaluada en aguas residuales provenientes de la mina Trompetero del municipio de Vetás y California (Santander). Se midió la influencia de las variables tales como el tiempo de reacción, la concentración de iones  $\text{Cu}^{++}$  y diferentes relaciones molares  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Hg}^{++}:\text{Na}_2\text{S}$ .

## 1 OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia del método de oxidación con peróxido de hidrógeno para reducir la concentración de cianuro libre, y del sulfuro de sodio para precipitar mercurio iónico presentes en soluciones acuosas.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer las mejores condiciones de tiempo de reacción y relación  $H_2O_2:CN^-$  para la oxidación de cianuro libre en agua.
- Establecer la mejor relación  $Na_2S:Hg^{2+}$  y tiempo de reacción para llevar a cabo una eficiente precipitación del mercurio iónico presente en soluciones acuosas.
- Evaluar la viabilidad económica de oxidar  $CN^-$  con  $H_2O_2$  y de precipitar  $Hg^{2+}$  con  $Na_2S$  para su aplicación en efluentes mineros.

## 2 CONCEPTOS TEÓRICOS

### 2.1 ASPECTOS QUÍMICOS DEL CIANURO

El cianuro es un compuesto que se caracteriza por la presencia en su estructura de un átomo de carbono unido mediante un triple enlace a un átomo de nitrógeno ( $:C \equiv N:$ )<sup>-</sup>, que se enlaza con gran facilidad a elementos metálicos.<sup>[17]</sup> El cianuro es utilizado en la industria, principalmente en la manufactura de partes metálicas, en la extracción de metales preciosos como el oro, la producción de plásticos, telas sintéticas, fármacos, tintes, herbicidas y fertilizantes, entre otros; llegando a una producción mundial al año de 1.4 millones de toneladas, donde, el 18% del hidrogenado es utilizado en el procesamiento de recuperación de oro<sup>[18]</sup>.

La principal problemática es que muchos de los compuestos cianurados presentes en los suelos y aguas provienen de procesos industriales de la manufactura del hierro, acero y el beneficio minero, entre otros.

#### 2.1.1 Clasificación de los Compuestos de Cianuro:

La molécula de cianuro se encuentra en la naturaleza como cianuros inorgánicos y cianuros orgánicos. Entre los cianuros orgánicos se encuentran los nitrilos y como cianuro inorgánico diferentes compuestos que se describen en la **Tabla 1**.

**Tabla 1:** Principales formas químicas de cianuro.

Clasificación	Tipo de compuesto
Cianuro Libre	CN <sup>-</sup> , HCN
Compuestos Simples	Solubles : NaCN, KCN, Hg(CN) <sub>2</sub>
	Insolubles : Zn(CN) <sub>2</sub> , Cd(CN) <sub>2</sub> , CuCN,
Complejos Débiles	Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cd(CN) <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
Complejos Moderadamente Fuerte	Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Complejos fuertes	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> , Co(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup>

*Fuente: los autores*

Los compuestos como el cianuro libre, cianuro débilmente y fuertemente acomplejado constituyen el cianuro total, los cuales se encuentran en los efluentes residuales de los procesos hidrometalúrgicos.

### 2.1.2 Principales Fuentes de Cianuro:

Para la formación de cianuro, solo es necesario la presencia de nitrógeno y carbono en ciertas condiciones, elementos que se encuentran en gran proporción en la naturaleza formando casi el 80% del aire, al igual que en las moléculas orgánicas que son la base de todas las formas de vida presentes en la tierra.

La amigdalina, fuente natural de cianuro, es un compuesto similar al azúcar y formado por dos unidades de glucosa, una de benzaldehído y una de cianuro, se encuentra presente en variedades de frutas, verduras, semillas y nueces. En el corazón de la almendra amarga por ejemplo hay aproximadamente 1mg de HCN en forma de amigdalina. Este compuesto fue usado farmacológicamente hasta finales del 2006 cuando se determinó la falta de soporte respecto a los efectos beneficiosos sobre el cáncer, en este momento su uso no está permitido por la FDA (Agencia de Alimentos y Medicamentos) debido a que posee la misma toxicidad que el cianuro puro. Al igual, en ciertas plantas como en la alfalfa, en el sorgo y en la yuca las concentraciones de cianuro podrían considerarse peligrosas, conociéndose casos de envenenamiento en humanos y animales.

### **2.1.3 Degradación del Cianuro:**

El cianuro es un compuesto muy estable, por lo que la degradación natural puede llegar a ser un tratamiento muy demorado, ya que éste no se descompone fácilmente en el medio ambiente. En la actualidad se han empezado a estudiar diferentes procesos de degradación de cianuro buscando el menor tiempo y presupuesto para reducir su concentración tóxica previo a ser vertido a caudales naturales.

Los principales tratamientos que existen se clasifican en:

1. Degradación Natural
2. Oxidación Química
3. Precipitación
4. Biodegradación

#### **2.1.3.1 Degradación Natural:**

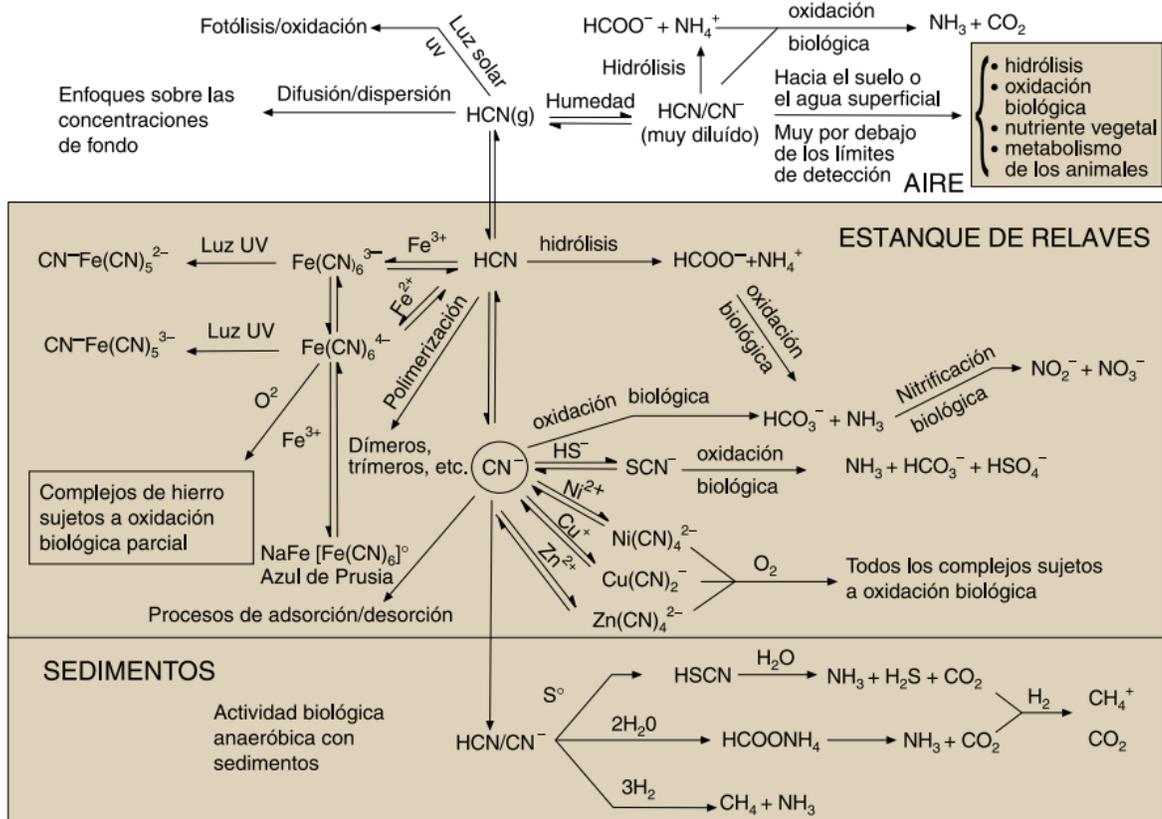
El tratamiento mediante degradación natural involucra al medio ambiente como principal mecanismo de transformación, haciendo de la atmosfera, los suelos, la radiación solar y las bacterias los elementos de degradación. El principal problema de éste tratamiento es la cantidad de días y la gran devastación ambiental que involucra el tener un estanque con material cianurado a la intemperie.

El principal mecanismo de degradación natural es la volatilización con posteriores transformaciones atmosféricas a sustancias químicas menos tóxicas. Otros factores como la oxidación biológica, la precipitación y los efectos de la luz solar también contribuyen a la degradación del cianuro. Las especies de cianuro pueden ser adsorbidas sobre las superficies de los minerales o del desecho de carbono orgánico en los suelos del terraplén de un estanque, en un recubrimiento de arcilla o a lo largo de una vía de agua subterránea. En los suelos, las bacterias

asimilan el cianuro mediante diversas reacciones aeróbicas y anaeróbicas. Solo en algunos casos, la combinación de estos procesos de degradación natural es suficiente para satisfacer los requisitos que reglamentan la descarga de soluciones que contienen cianuro.

El proceso que disminuye la concentración de cianuro en solución, ya sea en el ambiente natural o en instalaciones creadas para tal fin, se denomina "atenuación". La volatilización de HCN, que reduce la concentración de cianuro libre en solución, es el principal proceso de atenuación natural. La **Figura 1** muestra una representación esquemática de las relaciones entre las formas del cianuro y los procesos que las controlan. [3]

**Figura 1:** Ciclo del cianuro y procesos que lo controlan en la degradación natural.



Aunque este tratamiento dé los resultados esperados para estar por debajo de los límites de detección de cianuro en aguas, se observa en la figura anterior el posible deterioro al ir más allá del foco de contaminación, involucrando la atmosfera, las mismas aguas contaminadas y ya estancadas y el suelo donde terminan los sedimentos; en todos ellos continua, aunque, cada vez en menor proporción presente el cianuro

### 2.1.3.2 Oxidación Química:

Dentro de los procesos más importantes para la oxidación química en el tratamiento del cianuro, se encuentran:

- La cloración alcalina, proceso antiguo utilizado con mayor frecuencia en los acueductos en Colombia.
- Proceso INCO  $SO_2$ /Aire (desarrollado por las compañías mineras canadienses INCO y NORANDA).
- El proceso de Ácido de Caro ( $H_2SO_5$ ).
- El Tratamiento con  $H_2O_2$  (peróxido de hidrógeno) (iniciado por Degussa [20]).
- La ozonización ( $O_3$ ).

En la **Tabla 2** se muestra diferentes puntos de comparación entre los procesos de oxidación química para el tratamiento de cianuro:

**Tabla 2:** Procesos de oxidación química en el tratamiento de cianuro.

PROCESOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<b>1. Ácido de caro</b> $H_2SO_5 + CN^- \rightarrow OCN^- + SO_4^{2-} + 2H^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Transforma el <math>CN^-</math> en cianato.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Adición de ácido a la solución de <math>CN^-</math>.</li> </ul>
<b>2. Cloración alcalina</b> $CN^- + Cl_2 + 2NaOH \rightarrow OCN^- + 2NaCl + H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Transforma el <math>CN^-</math> en cianato.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Para los complejos de cianuro la técnica no es eficiente.</li> </ul>
<b>3. Inco <math>\frac{SO_2}{aire}</math></b> $CN^- + SO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow OCN^- + H_2SO_4$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oxida al <math>CN^-</math> y precipita al cianuro de hierro.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Formación de ácido sulfúrico.</li> <li>Tiene límites de costos y de oxidación de cianuros metálicos.</li> </ul>
<b>4. Ozonización</b> $CN^- + O_3 \rightarrow OCN^- + O_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Los subproductos no son tóxicos.</li> <li>Presenta una mayor velocidad de oxidación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Requiere de la producción de ozono in situ.</li> <li>Es un proceso muy costoso.</li> </ul>
<b>5. Peróxido de hidrógeno</b> $CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Transforma el <math>CN^-</math> a cianatos.</li> <li>Utiliza catalizadores de cobre, proveniente en los efluentes mineros.</li> <li>Los residuos del agente oxidante se transforman en agua y oxígeno.</li> </ul>	No presenta

*Fuente: los autores.*

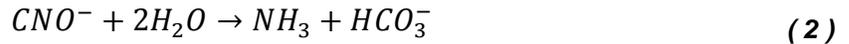
#### 2.1.4 Peróxido de hidrógeno:

Se han desarrollado dos procesos los cuales utilizan el peróxido de hidrogeno para la destrucción oxidante del cianuro libre y los complejos de cianuro. El primer proceso conocido como proceso Kastone (Marsden, 1992) [28] fue originalmente propuesto por la Dupont en 1974 y empleado por Mathre y Devries en 1981. Este proceso utiliza una solución de peróxido de hidrogeno al 41% con unos pocos mg/l de formaldehído y cobre. El segundo proceso fue desarrollado por Degussa Corporation, empleando una solución de peróxido de hidrogeno y sulfato de cobre en varias concentraciones, aunque no es común emplear las sales de cobre debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados.

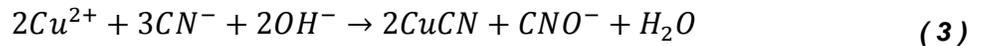
En forma general en el tratamiento expuesto por Kastone un oxidante fuerte como el peróxido de hidrógeno entra en contacto con el cianuro libre para producir cianato, compuesto menos toxico:



Al hidrolizar el cianato se produce amoníaco y bicarbonato:



El ion cúprico, utilizado como catalizador, es inestable en presencia de cianuro, por lo que parte de este se reduce para formar cianuro cuproso:



En exceso de cianuro en la solución el ion cuproso no precipitará, estabilizándose en solución como complejo triciano cúprico:



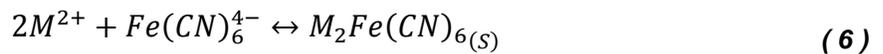
Permitiendo la liberación espontánea de los hidróxidos correspondientes en un pH de más o menos 9:



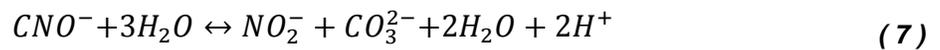
Al igual que en el proceso de cianuración en la recuperación de oro de una mina, el cobre deberá actuar como catalizador, siendo posible su recuperación luego del proceso de destrucción de cianuro libre como hidróxido cúprico o cuproso, sin embargo, según estudios se ha demostrado que el cobre puede persistir en efluentes tratados en niveles superiores a los calculados para el equilibrio del cianuro presente, para esto existen dos posibles explicaciones <sup>[10]</sup>:

- El cobre se precipita como coloide pudiéndose determinar como cobre disuelto.
- Otros iones, posiblemente orgánicos han formado complejos con el cobre pudiendo o no incluir al cianuro.

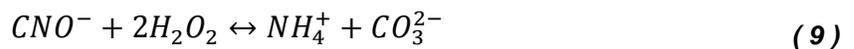
En el caso de los ferrocianuros no son oxidados, pero precipitan como sales de metal insoluble junto con los precipitados de hidróxido:



Profundizando más en la reacción, un exceso de peróxido durante la oxidación puede favorecer a la formación de iones carbonato y nitrito que puede derivar en nitrato:



A valores de pH inferiores a 7 el cianato formado se hidroliza espontáneamente formando ion amonio e ion carbonato:



El peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte favorable para el medio ambiente, en exceso, luego de todo el proceso, simplemente se descompone en agua y oxígeno:



Es un compuesto muy sensible a variaciones en el medio donde se encuentre, solo un cambio pequeño en la temperatura o una débil agitación son necesarios para que empiece a liberar oxígeno.

### **2.1.5 Precipitación:**

La precipitación de cianuros estables se puede obtener mediante el agregado de complejantes tales como el hierro. Esto reduce la concentración de cianuro libre y también es eficaz para controlar los elevados niveles de otros metales que están presentes. Los cianuros de hierro pueden reaccionar con otras sustancias químicas en solución y producir precipitados sólidos, que pueden contener sales insolubles de cianuro, removiendo de esta manera el cianuro de la solución. Parte del cianuro de las soluciones de los procesos reaccionará con otros componentes químicos que se encuentren dentro del sistema y formarán concentraciones menos tóxicas de compuestos tales como el amoníaco, el nitrato y el dióxido de carbono.<sup>[5]</sup>

### **2.1.6 Biodegradación:**

La biodegradación del cianuro es la base de los sistemas de tratamiento de los efluentes residuales industriales, como los utilizados por Homestake Mining Company en los Estados Unidos e ICI Bioproducts en el Reino Unido.<sup>[6]</sup> Durante más de una década se ha empleado un proceso biológico para tratar el cianuro en la Mina Homestake en Lead, Dakota del Sur, con el fin de satisfacer los criterios ambientales de descarga. Las condiciones aeróbicas son mucho más favorables para la degradación del cianuro que las condiciones anaeróbicas, aunque los organismos anaeróbicos pueden ser eficaces para tratar el cianuro en concentraciones de miligramos por litro. Se han creado tanto sistemas activos

como sistemas pasivos de tratamiento biológico; estos sistemas remueven el cianuro empleando microorganismos aeróbicos o anaeróbicos.

### **2.1.7 Toxicidad del cianuro:**

Es considerado como un inhibidor natural del crecimiento debido a que impide las reacciones de oxidación del fósforo, las mismas que permiten los procesos de respiración celular, es por esto que el nivel de toxicidad del cianuro se determina mediante la incapacidad de utilizar oxígeno a nivel celular. Algunos peces u otros animales son capaces de convertir el cianuro en ion de tiocianato, no impidiendo la actividad respiratoria de las enzimas.

También son conocidos efectos agudos como irritación de piel, ojos, garganta, vías respiratorias y mucosa en general al igual que aceleración de la frecuencia cardiaca y efectos crónicos como disfunción de la glándula tiroides, alteración del sistema nervioso central y cambios en la fórmula sanguínea.<sup>[30]</sup>

Aunque nuestro cuerpo tenga la capacidad natural de detoxificar pequeñas cantidades de cianuro que resultan del metabolismo de ciertas sustancias en el cuerpo como resultado la actividad diaria, por ejemplo en el metabolismo de la vitamina B12, o a través de la ingestión de alimentos que contienen cianuro y la exposición diaria al smog y el humo de cigarrillo; compuestos como el ácido cianhídrico, el cianuro de hidrógeno líquido o gaseoso y las sales alcalinas del cianuro pueden ingresar al cuerpo por inhalación, ingestión o absorción a través de los ojos y piel, pudiendo atravesar velozmente membranas por un mecanismo de difusión simple, lo que hace que en casos de exposición, el cuerpo no tenga la misma capacidad de detoxificación y como resultado se acumulen dosis letales en el organismo.<sup>[27]</sup>

La absorción de los compuestos cianurados y los síntomas de envenenamiento en todos los casos son rápidos, sin embargo la absorción vía respiratoria es mayor

que la digestiva en donde puede tardar hasta media hora por la presencia de alimentos.

### **2.1.8 Métodos de cuantificación de cianuro:**

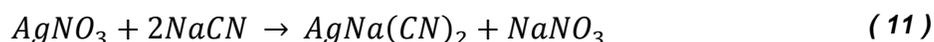
Los métodos de cuantificación usados para determinación del contenido de cianuro en aguas son:

#### **2.1.8.1 Destilación con NaOH:**

Este método es aplicable para todos los tipos de aguas cuya concentración de cianuro libre no supere los 50 mg de CN<sup>-</sup> /L. consiste en extraer el contenido de cianuro usando una corriente de aire en un medio ligeramente ácido, y luego el cianuro de hidrógeno se recupera en una solución alcalina, la cual se determina por método potenciométrico.

#### **2.1.8.2 Métodos potenciométricos:**

Es usado para todos los productos de destilación que contengan más de 0,05 mg de CN<sup>-</sup>. Se basa en la formación del complejo de cianuro de plata, el cual es producto de la reacción del destilado y una solución de nitrato de plata; luego se les agrega reactivo de FEIGL para realizar la titulación potenciométrica como lo indica la reacción.



#### **2.1.8.3 Método espectrofotométrico:**

Se aplica para determinar los iones de cianuro en aguas superficiales y residuales con concentraciones entre 0,005 a 0,05 mg de CN<sup>-</sup>, después de una destilación preliminar. Los productos de destilación que contienen compuestos orgánicos que forman tintes al combinarse con reactivos como son ácidos barbitúricos se

condensan y producen tintes de polimetilo de color violeta rojizo, susceptible a la fotometría a 573nm.

## 2.2 ASPECTOS QUÍMICOS DEL MERCURIO

El mercurio es un metal líquido plateado ligeramente volátil a temperatura y presión ambiente. Se presenta en la naturaleza en forma metálica, de vapor o gas y combinado con otros elementos como el cloro, el oxígeno y el azufre formando sales inorgánicas o compuestos orgánicos como el metilmercurio y el fenilmercurio. Estos últimos mediante procesos naturales en los que intervienen microorganismos se pueden presentar en forma de sales, al igual que el mercurio inorgánico puede ser transformado en mercurio orgánico.

La mayoría de los compuestos inorgánicos de mercurio son polvos blancos o cristalinos, excepto el sulfuro de mercurio (cinabrio) que puede ser rojo ( $\alpha$ -HgS) y se torna negro ( $\beta$ -HgS) al exponerse a la luz.

El mercurio puede existir como mercurio metálico ( $Hg^0$ ) o sales mercúricas ( $Hg^{2+}$  ó  $Hg(II)$ ) y mercurosas ( $Hg_2^{2+}$  ó  $Hg(I)$ ). Las sales de mercurio (II) son mucho más comunes que las sales de mercurio (I). En la **Tabla 3** se presentan los compuestos inorgánicos de mercurio más comunes en la naturaleza:

Las sales presentan gran variedad de solubilidades, por ejemplo el cloruro mercúrico es muy soluble en agua mientras que el sulfuro mercúrico es insoluble debido a la afinidad que presenta el mercurio con el azufre.

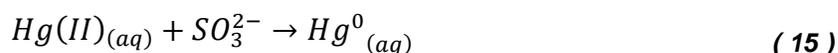
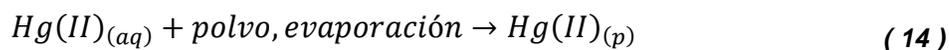
El mercurio se encuentra en la naturaleza en forma de sulfuro de mercurio, mineral llamado cinabro, o en grandes cantidades de mercurio metálico. La incorporación en las cadenas tróficas mediante el agua es de muy bajas proporciones, inclusive insignificante, ya que no ingresa al ciclo del agua y no es degradable por agentes atmosféricos.

**Tabla 3:** *Compuestos inorgánicos de mercurio más comunes en la naturaleza.*

$HgCl$	Cloruro mercurioso	Sólido blanco. Se descompone por luz, calor o medios alcalinos en $HgCl_2$ , insoluble en agua.
$HgCl_2$	Cloruro mercúrico	Soluble en agua aumentando su solubilidad gracias con cloruro sódico.
$HgO$	Óxido de mercurio	Soluble en ácidos orgánicos, insoluble en agua
$HgS$	Sulfuro mercúrico o cinabro	
$Hg(NO_3)_2$	Nitrato de mercurio	
$HgSO_4$	Sulfato de mercurio	
$Hg(ClO_4)_2$	Perclorato de mercurio	
$Hg(CNO)_2$	Cianato de mercurio o fulminato	Polvo cristalino soluble en agua
$Hg(OH)_2$	Hidróxido de mercurio	

*Fuente: los autores*

La principal incorporación es en forma de vapor a partir del mercurio elemental o metálico, ya que es volátil y a temperatura ambiental se sublima. Luego de una serie de mecanismos que implican su propia conversión a mercurio inorgánico en las gotas de agua de las nubes puede llegar a ser soluble en el ambiente, algunos de estos mecanismos se establecen a continuación:



Como se puede observar el mercurio (*II*) producido por el ozono puede ser devuelto a su forma elemental a partir de la reacción con el sulfito *ecuación 15*, sin embargo la *ecuación 13* tiene una cinética mayor por lo que al final se obtiene en el medio ambiente una acumulación de *Hg(II)*.

El comportamiento del mercurio en los suelos es diferente dependiendo del lugar en el que se encuentren, el pH y los compuestos químicos son independientes de cada uno al igual que el contenido de ácido húmico presente. En ocasiones las condiciones del suelo son las favorables para la formación de compuestos inorgánicos del *Hg(II)* como el cloruro mercúrico y el hidróxido de mercurio al igual que complejos con aniones orgánicos.

El mercurio se ha utilizado en la industria minera para separar y extraer el oro de las matrices rocosas donde se encuentran depositadas. El mercurio se adhiere al oro, formando una amalgama que facilita su separación de la roca, arena u otro material. El posterior calentamiento de la amalgama hace que se evapore el mercurio y quede el oro.

En el proceso de amalgamación se añade mercurio a todo el mineral durante la trituración, molienda y lavado. En muchos casos sólo el 10% del mercurio agregado a un barril o a una batea (en el caso de la amalgamación manual) se combina con el oro para producir la amalgama. El resto (el 90%) es sobrante y debe retirarse y reciclarse, o se libera en el medio ambiente.

### **2.2.1 Precipitación del mercurio:**

Una de las formas que se ha planteado para retirar el mercurio de los efluentes auríferos es la precipitación con sulfuros, donde el sulfuro reacciona con el

mercurio soluble ( $Hg^{+2}$ ) para formar sulfuro de mercurio que es insoluble en agua y es fácilmente retirado por procesos sencillos de separación sólido líquido.

La precipitación de sulfuro de mercurio es un proceso que se utiliza en soluciones de mercurio inorgánico. Una sal de sulfuro como el sulfuro de sodio es utilizada para convertir el mercurio soluble en sulfuro de mercurio relativamente insoluble.



El sulfuro de mercurio es un compuesto no tóxico y de baja solubilidad en comparación con otras sales de mercurio como el cloruro mercúrico.

Es importante establecer una relación estequiométrica exacta entre el mercurio y el sulfuro con el fin de no tener un exceso de sulfuro en el medio que pueda convertir el sulfuro de mercurio producido anteriormente en un complejo de sulfuro soluble <sup>[4]</sup> como lo muestra la *ecuación 17*.



### 2.2.2 Toxicidad del mercurio:

El mercurio es un componente esencial de las cadenas tróficas, la especie Hg(II) tiene características de ácido blando por lo cual una vez absorbido forma complejos con los ligandos biológicos, en especial con compuestos dadores de azufre como la cisteína con la cual forma un complejo estable para su metabolización. El Hg(I) es muy escaso en las cadenas tróficas ya que es fácilmente oxidable a Hg(II); por otra parte el mercurio elemental y el óxido de mercurio son fuentes continuas de contaminación que se encuentra en la atmósfera en forma de partículas.

La mayor toxicidad la presenta el metil mercurio ( $(CH_3)Hg^+$ ) quien no se disuelve ni se degrada siendo fácilmente bioacumulable en los animales marinos y luego transportado y consumido por los humanos. Las sales del metil mercurio, al igual que el fenilmercurio y sus sales aunque son

liposolubles son fácilmente absorbibles, acumulándose en los glóbulos rojos, también producen alteraciones en el sistema nervioso.

El mercurio se absorbe por tres vías, la gastrointestinal, la respiratoria y la dérmica. El mercurio metálico, el mercurio (II) y las especies orgánicas de mercurio ingresan por la vía gastrointestinal, donde las especies orgánicas son las más tóxicas con hasta el 80% de absorción; el mercurio (II) lo sigue absorbiéndose hasta un 15% y el mercurio metálico no más del 0.01%.

Por inhalación se pueden absorber dos especies, el mercurio metálico en forma de vapor y el óxido de mercurio, este último en forma de partículas. La absorción por esta vía puede llegar a ser muy tóxica reportándose hasta el 90%. Por vía dérmica se destaca la difícil absorción de las especies orgánicas de mercurio.

Las especies inorgánicas de mercurio se disuelven fácilmente en el plasma, mientras las orgánicas son de metabolización intracelular. El mercurio inorgánico se une a la cisteína formando un complejo plasmático que se elimina por el riñón en forma de acetyl cisteinato soluble. En el caso del orgánico pueden llegar a producir encefalopatías graves atravesando la barrera hematoencefálica <sup>[1]</sup>, son de periodos de eliminación muy largos donde se acumula rápidamente en el periodo de exposición hasta cerca a los 69 días, tiempo de semieliminación.

El mercurio se almacena fácilmente en los huesos donde el Hg(II) puede sustituir isomórficamente al  $\text{Ca}^{2+}$  en la hidroxiapatita, en el pelo y el hígado donde se une a la metelotioneína de almacenaje.

### 3 ANTECEDENTES

#### 3.1 TRATAMIENTO DE CIANURO

El peróxido de hidrógeno gana aceptación como un reactivo para el tratamiento de efluentes de minería contaminadas con cianuro desde 1987, así lo muestran Griffiths, H. Knorre, S. Gos, y R. Higgins en la publicación denominada “*The detoxification of gold-mill tailings with hydrogen peroxide*”. En este documento se presentan algunos de los aspectos químicos y ambientales del tratamiento y una forma para mejorar los procesos de eliminación de cianuro. El ejemplo presentado demuestra la facilidad de utilización del peróxido de hidrógeno como un agente desintoxicante para residuos de las plantas de oro, y la ventaja del control de proceso efectivo.<sup>[13]</sup>

Mark J. Logsdon, Karen Hagelstein y Terry I. Mudder muestran al peróxido en “The Management of Cyanide in Gold Extraction” en Abril de 2001, como un agente oxidante fuerte el cual convierte el cianuro en amonio y carbonato, igualmente nombra la no oxidación de cianuros de hierro, que en presencia de peróxido de hidrógeno precipitan como sólidos insolubles y estables. También indican el uso del ácido de caro, combinación de ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno, como oxidante para descomponer el cianuro en solución, dando como conclusión que los dos métodos son capaces de producir concentraciones residuales de cianuro que pueden satisfacer las normas ambientales de descargas.<sup>[19]</sup>

Las alternativas tecnológicas investigadas para la degradación por oxidación de cianuro en efluentes de cianuración sólidos y líquidos tomados en los municipios de Segovia (Antioquia) y Marmato (Caldas), estudiadas por Ana C. Gaviria C., y Luis A. Meza S. en el 2006 fueron: hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno y ácido de caro, variando concentraciones y tiempos de reacción. Ellos muestran lo importante desde el punto de vista ambiental del peróxido de hidrogeno, siendo este la alternativa más viable debido a la ventaja que adquiere con todas las formas de cianuro incluyendo los hexacianoferratos, a su vez establecen que el exceso de peróxido que quede en la solución se descompone en agua y oxígeno a diferencia del hipoclorito de sodio, en el cual puede presentarse cloro libre residual y cloroaminas que deben removerse ya que son compuestos tóxicos para la vida acuática.<sup>[12]</sup>

En el trabajo de investigación realizado por Farez Claudia, Landi Elizabeth y Parra Adriana en el 2011, buscan determinar si el tratamiento con peróxido de hidrógeno reduce la concentración del ion cianuro en aguas residuales de la industria del galvanizado, analizan la influencia que tienen las variables de tiempo de retención y temperatura en el rendimiento del proceso, todo esto llevado a cabo mediante un estudio en el laboratorio con aguas de composición similar a las generadas en la industria. Los resultados obtenidos muestran que el peróxido de hidrógeno es un adecuado agente oxidante para el cianuro, además que las variables estudiadas tienen influencia sobre el rendimiento del proceso, sin embargo existen ciertos factores que todavía se deberían estudiar y controlar para aumentar la eficiencia del mismo.<sup>[9]</sup>

Respecto al ozono, los primeros pasos los dieron representantes del Instituto Politécnico Nacional (IPN) en México en la Conferencia Regional de la Asociación Internacional del Ozono del 2002, quienes presentaron la ozonización como una

alternativa eficaz para la destrucción de cianuro.<sup>[31]</sup> El mismo instituto en el año 2003, mediante la publicación titulada “Use of ozone in the treatment of cyanide containing effluents” muestra el alcance del proceso de oxidación de cianuro con ozono, estableciéndolo como una alternativa prometedora que ofrece varias ventajas, donde la principal es la no formación de subproductos que también son tóxicos como ocurre con la mayoría de los compuestos que se utiliza para tal fin; igualmente muestran la eficacia del proceso y la dependencia de ésta principalmente con la relación de cianuro y dosis de ozono (moles de ozono alimentado por mol de cianuro), dando lugar a un 90% de eficiencia.<sup>[24]</sup>

Un año después Eleazar Salinas, Isauro Rivera, F. Raúl Carrillo, Francisco Patiño, Juan Hernández y Leticia E. Hernández muestran a su vez al ozono como un oxidante fuerte que es capaz de genera sitios activos, porosidades y cavidades en los minerales de oro y plata por donde el cianuro puede penetrar con mayor facilidad y complejar con mejores resultados, logrando entre el 9 y el 17% de eficacia comparado con el proceso de cianuración convencional, estableciendo así mayores ventajas del ozono en la producción de metales preciosos.<sup>[29]</sup>

Por último, en “Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column” publicado en Octubre de 2006, los autores estudiaron el rendimiento de la oxidación de cianuro utilizando una columna de burbujeo en estado estacionario, concluyendo que para una dosis de 1 mol de Ozono por 1.2 de cianuro el rendimiento máximo fue del 93%; también indican que el cianato formado en el reactor igualmente se oxida, consumiendo y a su vez escapándose ozono sin ser consumido por el cianuro. También sugieren que el tamaño del reactor no tiene ningún efecto sobre el consumo del ozono.<sup>[25]</sup>

### 3.2 TRATAMIENTO DE MERCURIO

Aunque fue a finales de 1960 que se conoció que las formas inorgánicas del mercurio liberado en los efluentes de las plantas podría convertirse en metilmercurio en el medio natural, el avance a través del tiempo no ha sido tan controversial como lo ha sido con el tratamiento del cianuro. <sup>[16]</sup>

En 1970 la industria de cloro – álcali norteamericana de gran preocupación por las pérdidas de mercurio al medio ambiente, desarrollan una metodología agregando hidrosulfuro para convertir el mercurio (II) en sulfuro de mercurio que podía ser precipitado. <sup>[14] [26]</sup> El hidrosulfuro siendo un buen agente precipitante nunca tuvo la importancia adecuada en la industria donde se utilizaba mercurio, esto se debió a una baja eliminación adecuada de este metal. En los siguientes años se investigó sobre resinas de intercambio iónico y carbón activado que se utilizaron como complementos del proceso de precipitación, eliminando mercurio elemental y lo que quedaba del mercurio iónico en las matrices. <sup>[2]</sup>

Para continuar con la reducción en las pérdidas de mercurio se inició con el uso del sulfuro de sodio, reactivo que fue superior en la precipitación del mercurio pero que tuvo un inconveniente en las plantas de cloro – álcali, debido a la presencia de agentes oxidantes que se encontraban a menudo en las aguas como es el caso el cloro, el hipoclorito y el clorato, y hacen devolver la reacción oxidando el sulfuro y liberando el mercurio al medio.

El uso del sulfuro de sodio para precipitar el mercurio ha sido fundamental, sin embargo en el artículo “Removal of Elemental Mercury from Wastewaters Using

Polysulfides” por FINDLAY, David M. y McLEAN, Ronald A, los autores establecen el posible problema del agente oxidante al igual que la incapacidad de precipitar mercurio elemental; por lo que muestran a las sales de polisulfuros (ejemplo  $Na_2S_5$ ) como sus posibles sucesores, proporcionando un oxidante suave capaz de no oxidar al sulfuro de mercurio precipitado y necesario para la eliminación eficiente de mercurio (0).<sup>[32]</sup>

## 4 METODOLOGÍA

La parte experimental involucró la evaluación de la oxidación de iones de cianuro libre ( $\text{CN}^-$ ) con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en presencia de iones cobre (II) ( $\text{Cu}^{+2}$ ) como catalizador y la precipitación de iones mercurio (II) ( $\text{Hg}^{+2}$ ) con sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), a partir de soluciones sintéticas. Adicionalmente se evaluó la oxidación con Peróxido de hidrógeno en efluentes reales de minería de manera comparativa.

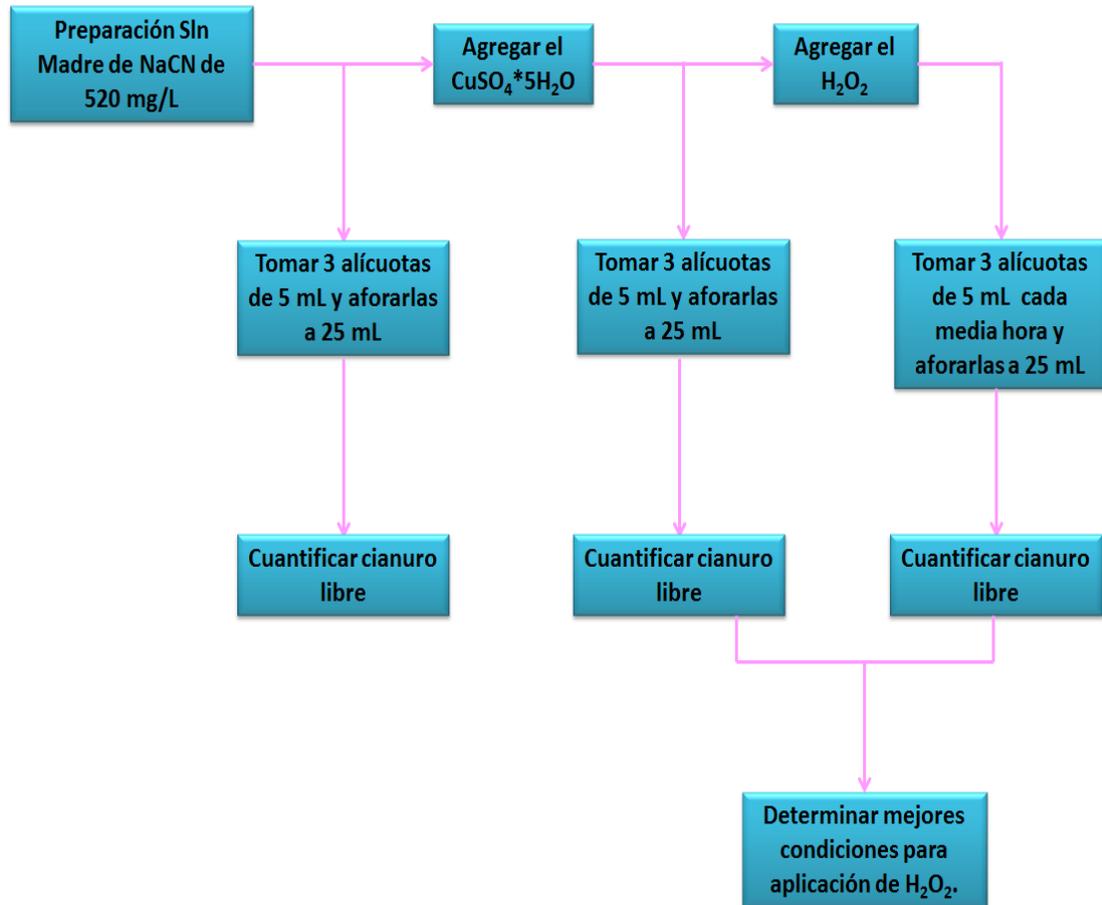
### 4.1 EVALUACIÓN DE LA OXIDACION DE CIANURO

El estudio de la oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno se realizó sobre soluciones de cianuro de sodio ( $\text{NaCN}$ ) preparadas con reactivo Panreac del 98% w/w. La oxidación se realizó con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Panreac del 30% w/v. Se buscó establecer las mejores condiciones de tiempo y relación molar de  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  para reducir la concentración de cianuro en la fase acuosa a los niveles más bajos posibles. Para ello se utilizaron relaciones molares ( $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$ ) de 1:1, 1:2 y 1:3,5.

En la etapa de oxidación, se midió la concentración de cianuro a diferentes tiempos durante 210 minutos con lo cual se obtuvo el perfil de oxidación de cianuro. Del mismo modo se evaluó la efectividad de utilizar iones de cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) como catalizador, variando las concentraciones de iones de cobre y dejando constantes la de cianuro y peróxido de hidrógeno. Se usó como catalizador el  $\text{Cu}^{+2}$ , agregado como sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) Merck del 99.7% w/w. Las

concentraciones de catalizador de cobre utilizadas fueron 20, 50 y 100 mg/l como  $\text{Cu}^{+2}$ . En la **Figura 3** se puede apreciar la secuencia experimental a manera de esquema.

**Figura 2:** Esquema experimental de la evaluación de oxidación de cianuro.



Fuente: los autores

Se prepararon tres soluciones de 520 mg/L de  $\text{CN}^-$  y se tomaron tres alícuotas de 5 mL. para determinar el contenido de cianuro inicial. Luego se agregó el catalizador y nuevamente se tomaron las tres alícuotas de 5 mL. para cuantificar indirectamente el cianuro acomplejado. Teniendo en cuenta el volumen final de la solución y la relación molar  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$ , se calculó la cantidad de peróxido de

hidrógeno necesaria para agregar a las soluciones (los cálculos se pueden observar en el anexo 3).

Se determinó la cantidad de cianuro libre en solución al transcurrir intervalos de tiempo de 30 minutos y con estos resultados se construyeron las gráficas de porcentaje de oxidación de cianuro a través del tiempo.

Se confrontaron los datos obtenidos en las tres relaciones molares  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  y los obtenidos en las variaciones en la concentración de catalizador para determinar las mejores condiciones para la reacción de oxidación.

Finalmente se realizó la oxidación de cianuro en un efluente real de minería, utilizando la mejor relación  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  resultante de la etapa experimental con soluciones sintéticas.

#### **4.2 EVALUACIÓN DEL SULFURO DE SODIO PARA LA PRECIPITACIÓN DE MERCURIO.**

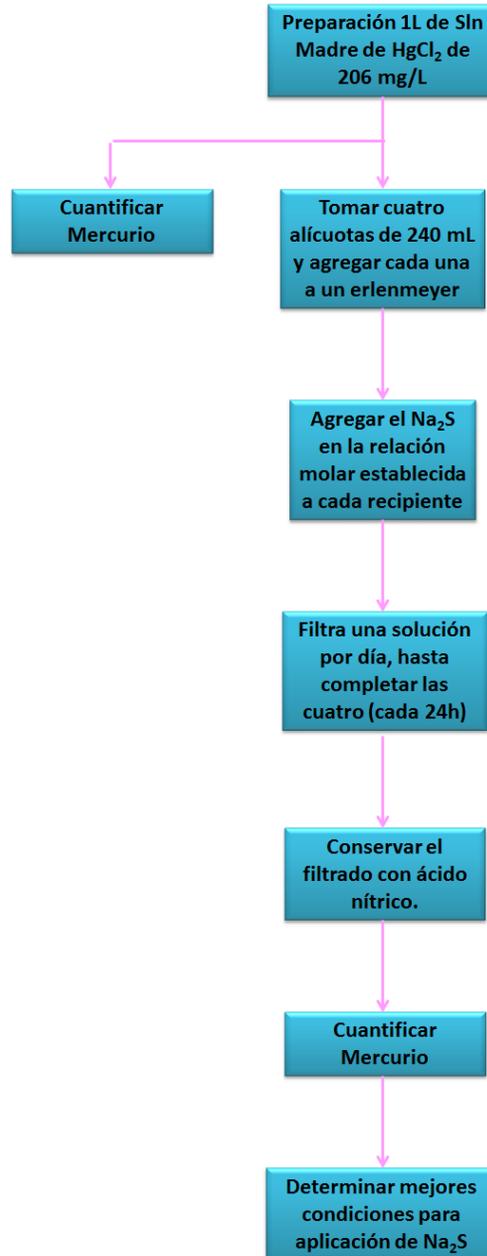
El estudio de la precipitación de mercurio se realizó sobre soluciones sintéticas, preparadas a partir de reactivos de grado analítico de cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ), marca Panreac del 99.5% de pureza, utilizando como agente de precipitación el  $\text{Na}_2\text{S}$  marca Panreac del 30% de pureza. Se probaron tres diferentes relaciones molares de  $\text{Hg}^{+2}:\text{Na}_2\text{S}$  (1:0.8, 1:1 y 1:2).

Se midió la concentración de mercurio a diferentes tiempos durante tres días con lo cual se obtuvo el perfil de precipitación para cada relación molar. Finalmente se

determinó la mejor relación  $Hg^{+2}:Na_2S$  con base en los resultados experimentales y se evaluó en un efluente real de minería.

En la **Figura 4** se puede apreciar la secuencia experimental de la evaluación del sulfuro de sodio como tratamiento químico para la precipitación de mercurio.

**Figura 3:** Esquema experimental de la evaluación de la precipitación del mercurio.



Fuente: los autores

La cuantificación del mercurio en las soluciones acuosas fue realizada por el laboratorio de consultas industriales de la Universidad Industrial de Santander, en un espectrofotómetro de absorción atómica con generador de Hidruros bajo la norma SM3114C.

Se preparó una solución de 2.5 L de  $\text{HgCl}_2$  de 206 mg/L como  $\text{Hg}^{+2}$ , que se fraccionó en nueve volúmenes de 240 mL. El volumen restante se utilizó para la determinación de la concentración inicial de mercurio.

Se adicionó el  $\text{Na}_2\text{S}$  en proporción  $\text{Hg}^{+2}/\text{Na}_2\text{S}$  de 1:0.8 en tres soluciones y asimismo con las otras dos proporciones de 1:1 y 1:2 hasta completar las nueve soluciones de 240 mL. Los cálculos de las cantidades necesarias a agregar de  $\text{Na}_2\text{S}$  se encuentran en el anexo 4.

Se dejó reaccionar durante 24 horas y se separaron tres soluciones (una de cada proporción de  $\text{Hg}^{+2}:\text{Na}_2\text{S}$ ), las cual se filtraron por gravedad en papel franja azul de 250 micras. El filtrado se almacenó en recipientes de vidrio ámbar, conservándose con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado a baja temperatura y luego fueron enviados al laboratorio de consultas industriales para la cuantificación de mercurio. A las 48 horas y a las 72 horas, se separaron las otras dos series de muestras faltantes siguiendo el mismo procedimiento.

Finalmente se confrontaron los datos y se determinó la mejor relación molar del sulfuro de sodio para lograr una reducción eficiente de mercurio en el menor tiempo.

## 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO LIBRE UTILIZANDO PEROXIDO DE HIDROGENO Y CATALIZADOR DE COBRE

Para evaluar la eficiencia del peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se trabajaron diferentes relaciones molares de  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  (1:1, 1:2, 1:3.5) y de catalizador de cobre (20, 50 y 100 ppm). Se tomó en cuenta un tiempo máximo de reacción de 210 minutos y se tomaron datos de concentración de cianuro libre cada 30 minutos.

#### 5.1.1.1 Efecto de la concentración de Peróxido de Hidrógeno:

En las **Tabla 4**,

**Tabla 5** y **Tabla 6** se encuentran los datos de las concentraciones de cianuro medidas para cada ensayo realizado con diferentes relaciones molares  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  y los que se llevaron a cabo con concentraciones fijas de catalizador de cobre.

Los datos sombreados con azul corresponden a la concentración inicial de cianuro antes de la incorporación del catalizador en la solución. Los datos en verde fueron medidos luego de agregar el catalizador de cobre.

**Tabla 4:** Datos de la oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 20 ppm de  $\text{Cu}^{+2}$ .

20 ppm $\text{Cu}^{+2}$				
Relaciones ( $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$ )		1:1	1:2	1:3,5
Tiempo (minutos)		[ $\text{CN}^-$ ] (ppm)		
Inicial	0	463,5	499,3	512,0
Catalizador	0	434,5	484,1	444,5
	30	427,4	484,4	300,4
	60	413,7	368,2	146,1
	90	400,5	307,6	62,7
	120	399,8	236,7	8,55
	150	392,1	165,4	
	180	389,8	139,5	
	210	388,5	100,4	

Fuente: los autores

**Tabla 5:** Datos de la oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 50 ppm de  $\text{Cu}^{+2}$ .

50 ppm $\text{Cu}^{+2}$				
Relaciones ( $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$ )		1:1	1:2	1:3,5
Tiempo(minutos)		[ $\text{CN}^-$ ] (ppm)		
Inicial	0	508,79	522,14	520,04
Catalizador	0	440,90	446,57	435,76
	30	415,56	316,81	223,69
	60	325,71	183,81	12,89
	90	322,97	107,66	
	120	306,24	75,13	
	150	296,07	55,56	
	180	291,10	49,10	
	210	287,20	45,70	

Fuente: los autores

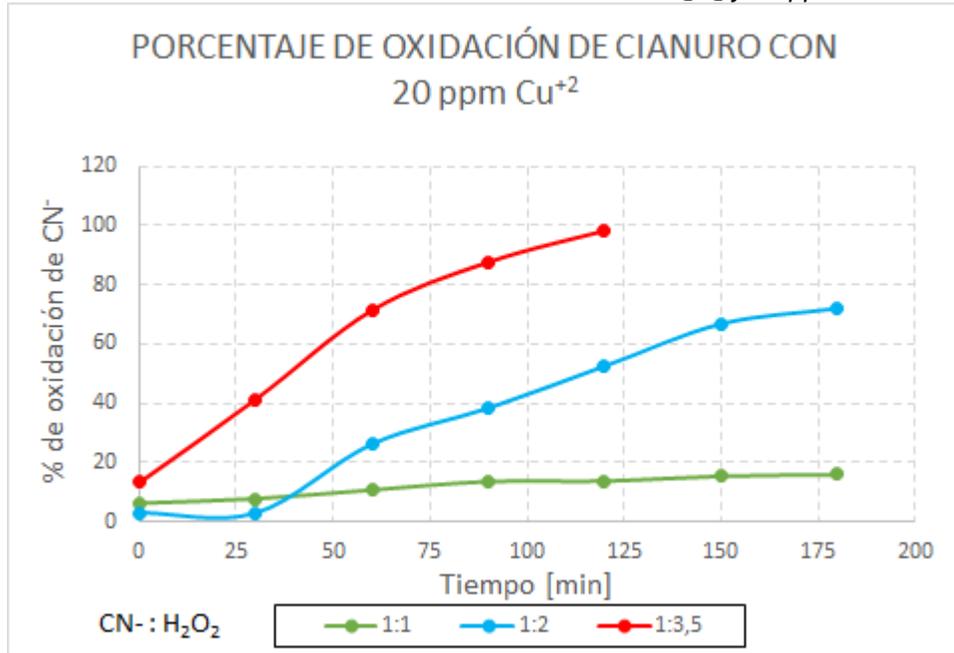
**Tabla 6:** Datos de la oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 100 ppm de  $Cu^{+2}$ .

100 ppm $Cu^{+2}$			
Relaciones (CN <sup>-</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		1:1	1:2
Tiempo(minutos)		[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	
Inicial	0	476,53	511,48
Catalizador	0	341,66	377,95
	30	219,61	159,02
	60	180,91	51,70
	90	145,55	7,92
	120	115,25	
	150	87,56	
	180	66,10	
	210	51,4	

Fuente: Los autores

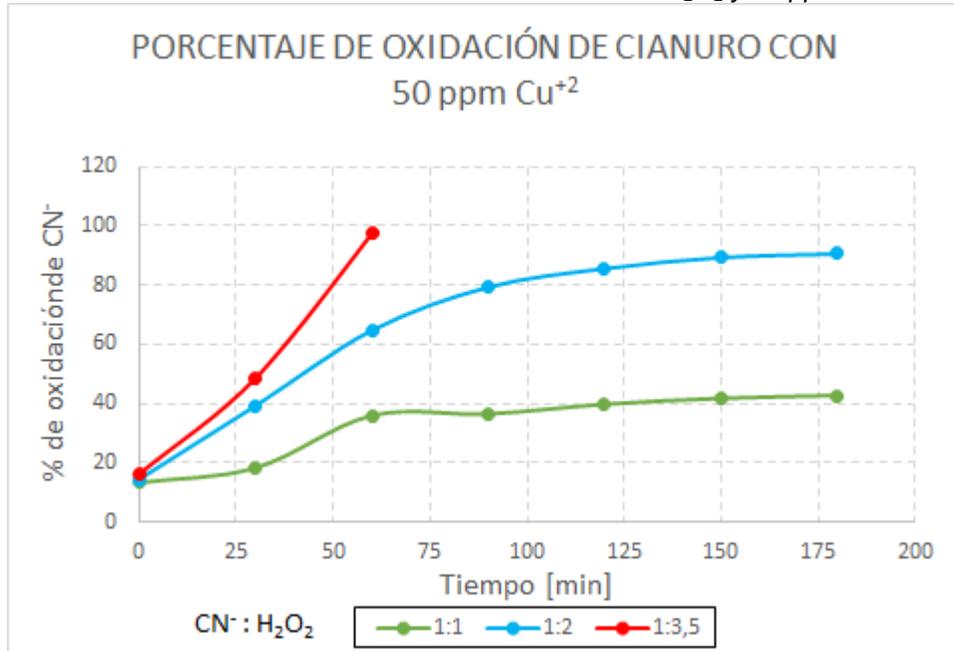
En las **figuras 5, 6 y 7** se encuentran las gráficas de porcentaje de oxidación de cianuro libre con respecto al tiempo. Se determinó que la mejor opción con respecto a la relación CN :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue la 1:2, la cual excede 2 veces la relación estequiométrica de peróxido de hidrógeno. En esta relación el tiempo de reacción es bajo, con una reducción de cianuro libre de 98,5%. Además, con esta relación el proceso experimental es más fácil de manejar, comparado con el de la relación de CN :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =1:3.5. Con este exceso de peróxido la reacción puede llegar a necesitar menor tiempo, sin embargo el manejo de la muestra se dificulta al momento de la cuantificación de cianuro debido a la efervescencia intensa. Otro aspecto, es que al utilizar esta relación, el consumo de reactivos químicos se incrementa sin obtener una gran diferencia en los rendimientos obtenidos respecto a las otras dos relaciones.

**Figura 4:** Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de  $CN:H_2O_2$  y 20 ppm de  $Cu^{2+}$



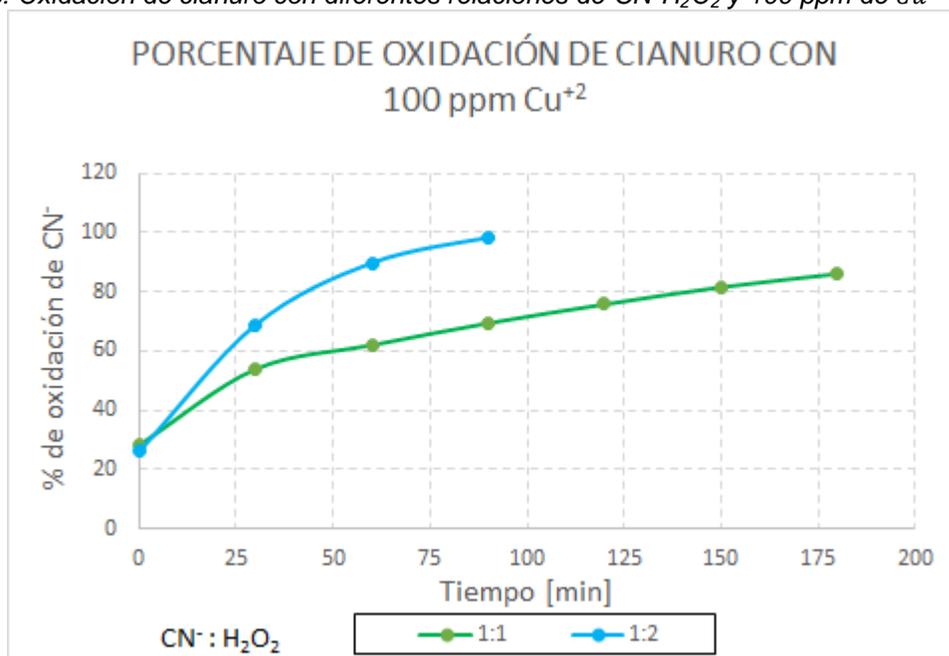
Fuente: los autores

**Figura 5:** Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de  $CN:H_2O_2$  y 50 ppm de  $Cu^{2+}$



Fuente: los autores

**Figura 6:** Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de  $\text{CN}^-/\text{H}_2\text{O}_2$  y 100 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$



Fuente: los autores

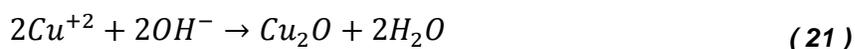
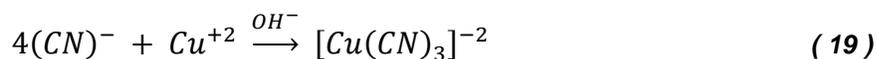
En las pruebas realizadas se observó que al agregar el peróxido de hidrógeno, lentamente se forma una sustancia de color pardo en el fondo del recipiente, como se observa en la **figura 8**. La solución de cianuro de sodio en medio básico es incolora y al agregar el catalizador comienza la formación del complejo entre el cianuro y el cobre como se puede observar en la *ecuación 19*<sup>[3]</sup>. Sin embargo al adicionar el agente oxidante, reacciona con el complejo oxidándolo a cianato y el  $\text{Cu}^{+1}$  cambia su estado de oxidación a  $\text{Cu}^{2+}$  que queda en solución (*ecuaciones 3 y 18*).



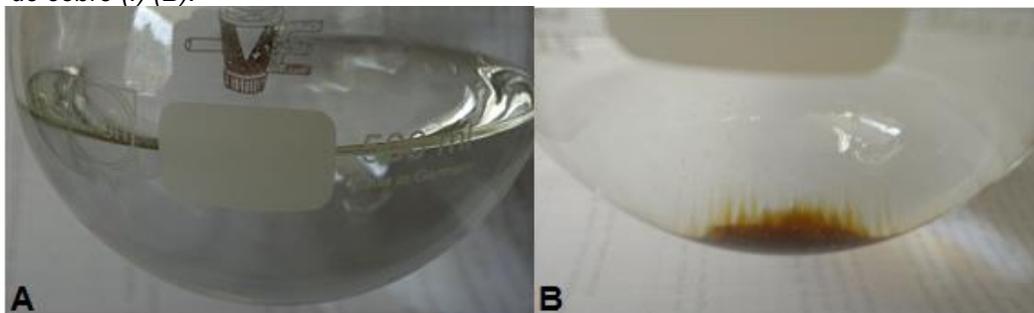
Paralelamente se puede notar la formación de óxido de cobre (I) en el fondo del recipiente, debido a la reducción del cobre (II) (**Figura 8**). Asimismo, se presenta un burbujeo intenso que corresponde al oxígeno que resulta de la descomposición del peróxido de hidrógeno (**Figura 9, imagen A**).

Cerca de 30 minutos después, la sustancia color pardo desaparece y la solución comienza a tomar una tonalidad verde claro y finalmente toma un color azul (**Figura 10**), que se debe a la oxidación del cobre (I) a cobre (II) por el peróxido de hidrógeno, como se indica en la *ecuación 21*. El cambio de tonalidad no es brusco y cambia lentamente a verde debido a la formación de hidróxido de cobre y luego a celeste cuando el Cu (I) se ha oxidado totalmente a Cu (II). Aunque el hidróxido de cobre es insoluble en agua, forma una estructura coloidal que es la responsable del color azul.

Finalmente los iones de cianato en medio acuoso forman amoníaco y carbonatos y de esta manera el cianuro es eliminado de la solución. *Ecuación 2*.

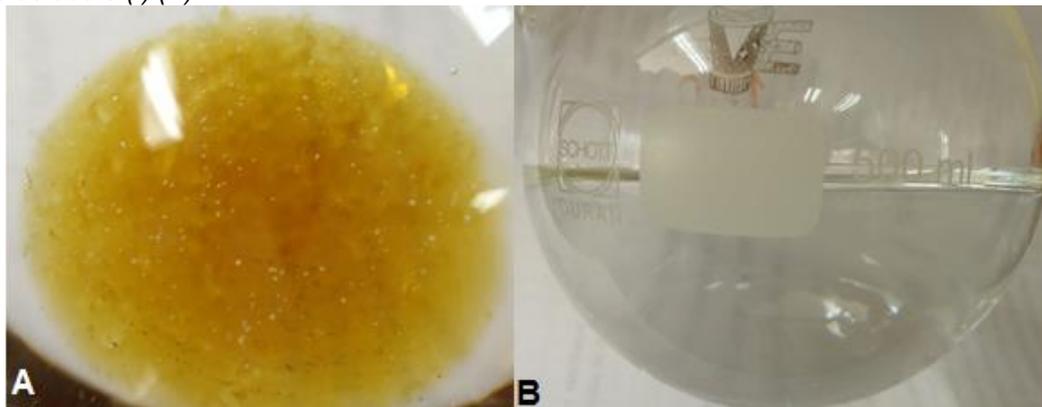


**Figura 7:** Solución de cianuro de sodio en agua destilada con hidróxido de sodio (A). Formación de óxido de cobre (I) (B).



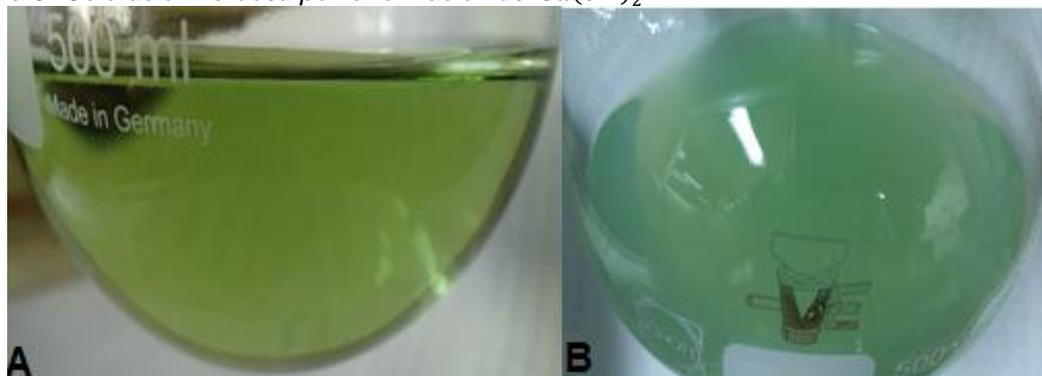
Fuente: los autores

**Figura 8:** Inicio de burbujeo de oxígeno en la solución (A). Solución luego de la desaparición del óxido de cobre (I) (B).



Fuente: los autores

**Figura 9:** Coloración verdosa por la formación del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$



Fuente: los autores

La formación de burbujas en el fondo del recipiente se incrementa sustancialmente con la cantidad de peróxido agregado. Este burbujeo se puede atribuir al exceso de agente oxidante, que se convierte en oxígeno y agua.

Según lo anterior y teniendo en cuenta que el oxígeno en solución es el que reacciona con el cianuro libre para oxidarlo <sup>[1]</sup>, fue preciso evitar la agitación de la solución, ya que acelera la descomposición del peróxido de hidrogeno y la generación de oxígeno <sup>[2]</sup>. Lo anterior explica por qué la relación estequiométrica  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  1:1 no presenta la efectividad esperada.

Cuando el peróxido ingresa a la fase acuosa dos efectos suceden simultáneamente: la oxidación del cianuro y la descomposición del peróxido de hidrógeno. La descomposición del peróxido de hidrógeno provoca la pérdida de oxígeno en la solución y por lo tanto no es suficiente para reaccionar con todo el cianuro presente. Por esta razón la relación 2:1 donde el peróxido se encuentra en exceso, es más efectiva, con un rendimiento del 98.45 %, y un menor tiempo de reacción.

### 5.1.2 Efecto de la concentración del catalizador de cobre:

En la **Tabla 9** no hay datos reportados de la relación  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:3.5; esto se debe a que al realizar la prueba se presentó una efervescencia fuerte por lo cual se hizo imposible la toma precisa de las alícuotas para la correspondiente cuantificación de cianuro libre.

**Tabla 7:** Porcentajes de oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 20 ppm de  $\text{Cu}^{+2}$ .

$\text{CN}^- : \text{H}_2\text{O}_2$	1:1	1:2	1:3,5
Tiempo (minutos)	Porcentaje de oxidacion de cianuro $[\text{CN}^-]$		
30	7,78	2,99	41,34
60	10,74	26,26	71,47
90	13,58	38,41	87,75
120	13,74	52,59	98,33
150	15,39	66,87	
180	15,88	72,06	
210	16,17	79,89	

*Fuente: los autores*

**Tabla 8:** Porcentajes de oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 50 ppm de  $\text{Cu}^{+2}$ .

$\text{CN}^- : \text{H}_2\text{O}_2$	1:1	1:2	1:3,5
Tiempo (minutos)	Porcentaje de oxidación de cianuro [ $\text{CN}^-$ ]		
30	18,32	39,33	48,67
60	35,98	64,80	97,52
90	36,52	79,38	
120	39,81	85,61	
150	41,81	89,36	
180	42,79	90,60	
210	43,55	91,25	

*Fuente: los autores*

**Tabla 9:** Porcentajes de oxidación de cianuro en soluciones acuosas con 100 ppm de  $\text{Cu}^{+2}$ .

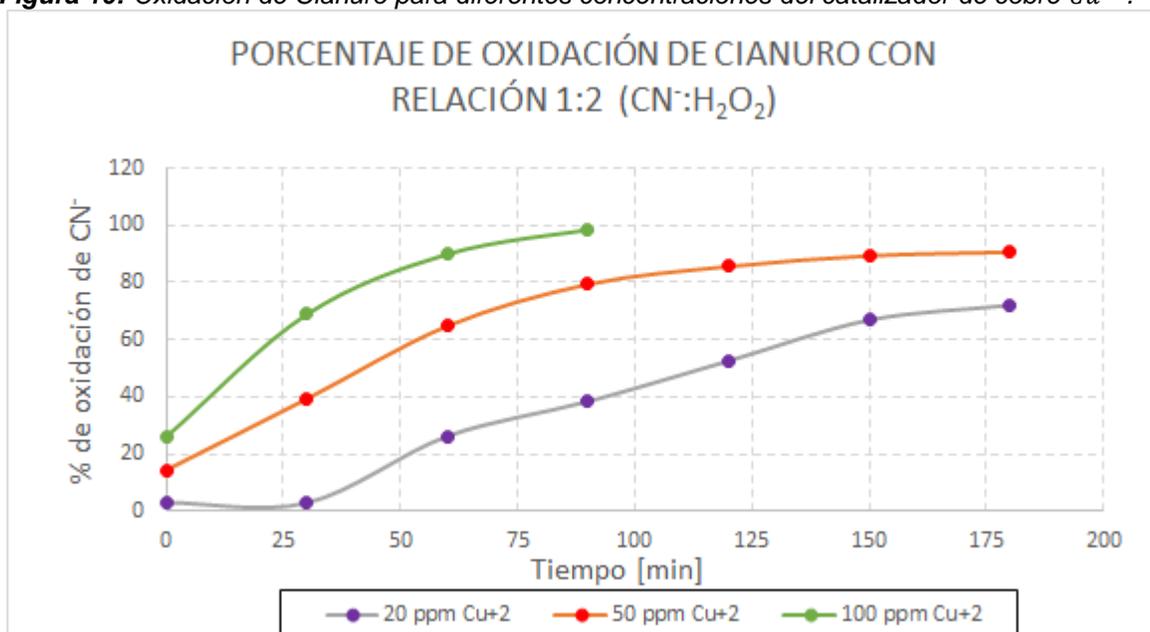
$\text{CN}^- : \text{H}_2\text{O}_2$	1:1	1:2
Tiempo (minutos)	Porcentaje de oxidación de cianuro [ $\text{CN}^-$ ]	
30	53,91	68,91
60	62,04	89,89
90	69,46	98,45
120	75,82	
150	81,62	
180	86,13	
210	89,21	

*Fuente: los autores*

Para corroborar la efectividad de los iones de cobre como catalizador se elaboró la gráfica de porcentaje de oxidación de cianuro manteniendo constante la relación  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  y tomando como parámetro la concentración del catalizador de cobre. Se utilizó la proporción de mejores resultados en la primera etapa de la fase experimental ( $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ ). Estas os fueron elaboradas con los datos de las

**Tabla 7, Tabla 8 y Tabla 9.**

**Figura 10:** Oxidación de Cianuro para diferentes concentraciones del catalizador de cobre  $\text{Cu}^{2+}$ .



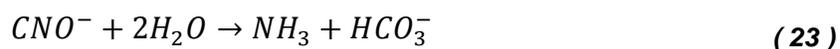
Fuente: los autores

En la **Figura 11** es posible observar la efectividad de las diferentes concentraciones de cobre usadas en las pruebas de oxidación. Esta prueba fue realizada con la relación 1:2 de  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$ , que fue la relación que presentó los mejores resultados de oxidación de cianuro libre. Con esta relación se presentó el mejor porcentaje de oxidación de cianuro libre; además, la concentración de 100 ppm de  $\text{Cu}^{+2}$  como catalizador, mejoró la oxidación de cianuro libre y disminuyó el tiempo de reacción.

Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de catalizador, el tiempo de reacción disminuye; por lo tanto, la mejor concentración de catalizador de cobre para esta relación molar es la de 100 ppm, con la cual se logra una elevada oxidación de cianuro libre en menor tiempo.

## 5.2 RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO LIBRE UTILIZANDO PEROXIDO DE HIDROGENO SIN CATALIZADOR DE COBRE.

Las reacciones de oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno en ausencia de catalizador están representadas por las ecuaciones 18 y 19.



El cianuro es oxidado a cianato por el peróxido de hidrógeno en medio básico y posteriormente es convertido en amoníaco. La conversión de los productos es baja debido a que se necesita un pH bajo. El uso de un catalizador de cobre mejora sustancialmente la eficiencia de la reacción disminuyendo radicalmente los tiempos reacción.

Con las mismas relaciones molares se realizaron pruebas sin catalizador de cobre, con el fin de establecer su influencia en la reacción química entre el peróxido de hidrógeno y el cianuro. Se utilizó la relación  $CN^{-}:H_2O_2$  1:2 definida anteriormente como la más eficiente.

En la **Tabla 10** se encuentran consignados los resultados de los ensayos con diferentes relaciones molares de  $CN^{-}:H_2O_2$  de hidrógeno sin usar catalizador de cobre.

Se calcularon los porcentajes de oxidación de cianuro para cada una de las relaciones molares y se tabularon en la **Tabla 11**. Las **Figuras 12 y 13** contienen las curvas de oxidación porcentual de cianuro generadas a partir de los datos de la misma tabla.

**Tabla 10:** Datos de la oxidación de cianuro en soluciones acuosas sin catalizador.

Relaciones (CN <sup>-</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1:1	1:2	1:3,5
Tiempo [minutos]	[CN <sup>-</sup> ] (ppm)		
0	503,8	503,8	508,7
30	503,8	479,3	491,6
60	501,4	486,0	489,1
90	498,9	459,8	469,6
120	442,7	440,2	371,7
150	410,9	354,6	271,5
180	379,1	298,4	176,1
210	365,7	216,0	120,0

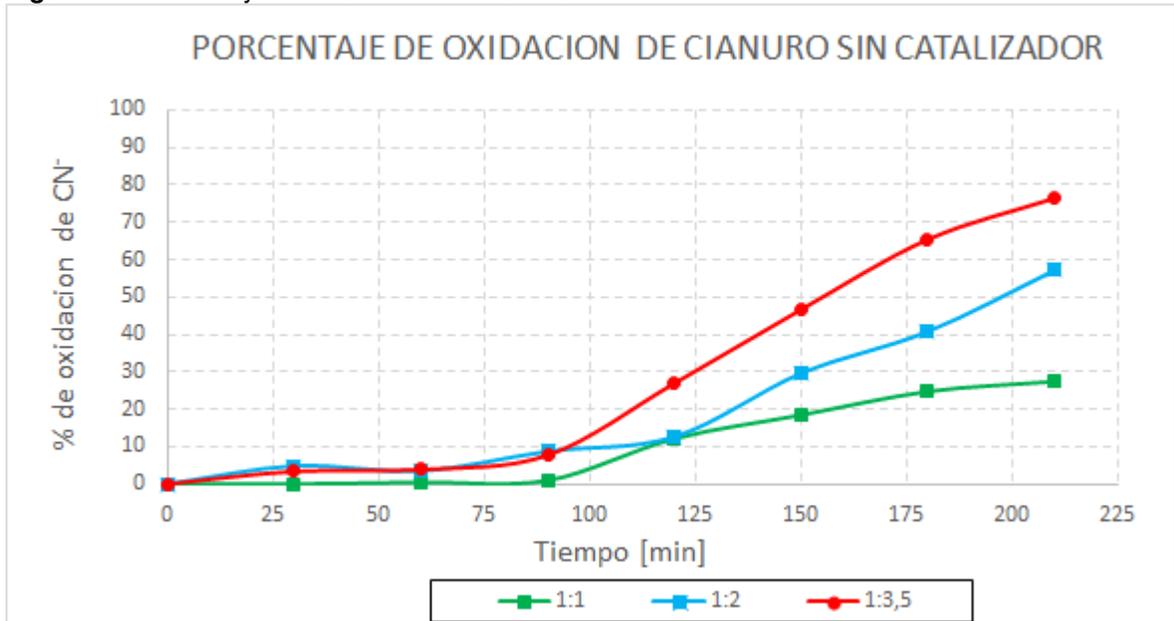
*Fuente: los autores*

**Tabla 11:** Porcentajes de oxidación de cianuro en soluciones acuosas sin catalizador.

CN <sup>-</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1	1:2	1:3,5
tiempo [minutos]	Porcentaje de oxidacion de cianuro [CN <sup>-</sup> ]		
30	0,00	4,85	3,37
60	0,49	3,52	3,85
90	0,97	8,74	7,69
120	12,14	12,62	26,92
150	18,45	29,61	46,63
180	24,76	40,78	65,38
210	27,42	57,13	76,41

*Fuente: los autores*

**Figura 11:** Porcentaje de la Oxidación de Cianuro sin catalizador.

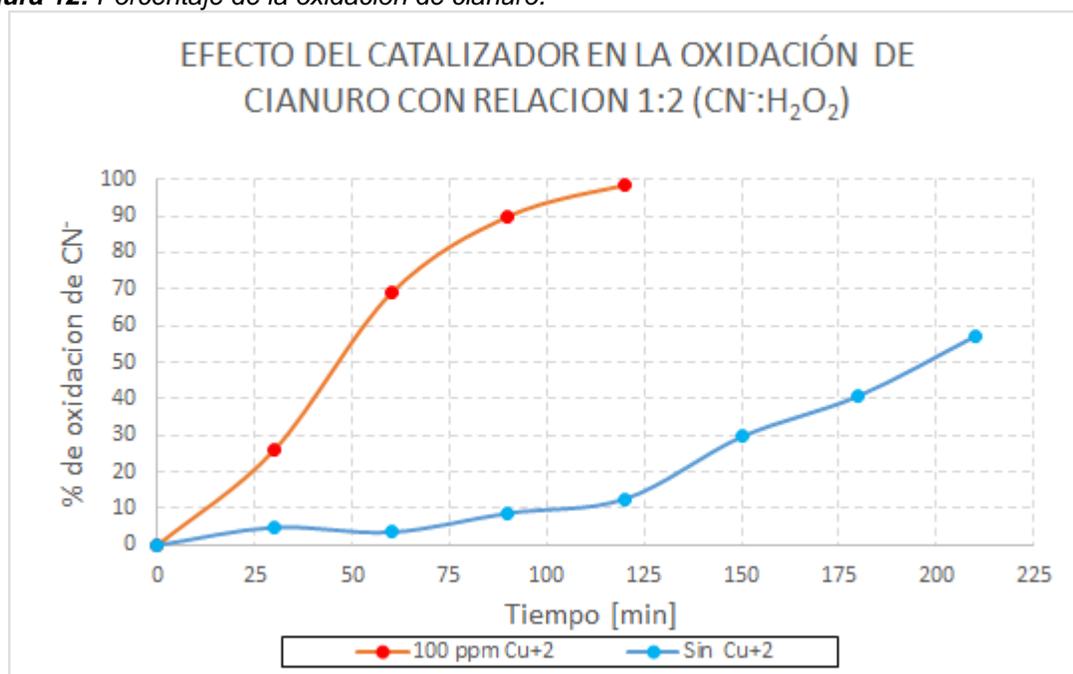


Fuente: los autores

De la **Figura 12** se puede notar, que la relación 1:3.5 presenta los mejores resultados, seguida de la relación 1:2 y la 1:1. Por lo tanto a medida que disminuye la cantidad de peróxido el porcentaje de oxidación es menor. Esta misma tendencia se presenta cuando se usa el catalizador.

La reacción inicialmente es lenta, como se ve reflejado en la **Figura 12** con una pendiente pequeña en cada una de las curvas. Cuando se alcanzan los 90 minutos, las curvas cambian de pendiente y comienza la oxidación del cianuro a mayor velocidad. La oxidación de cianuro alcanza un máximo de 75% con la relación 1:3.5 luego de 210 minutos. En este punto es cuando el burbujeo se vuelve más intenso debido a la descomposición del peróxido en oxígeno y agua.

**Figura 12:** Porcentaje de la oxidación de cianuro.



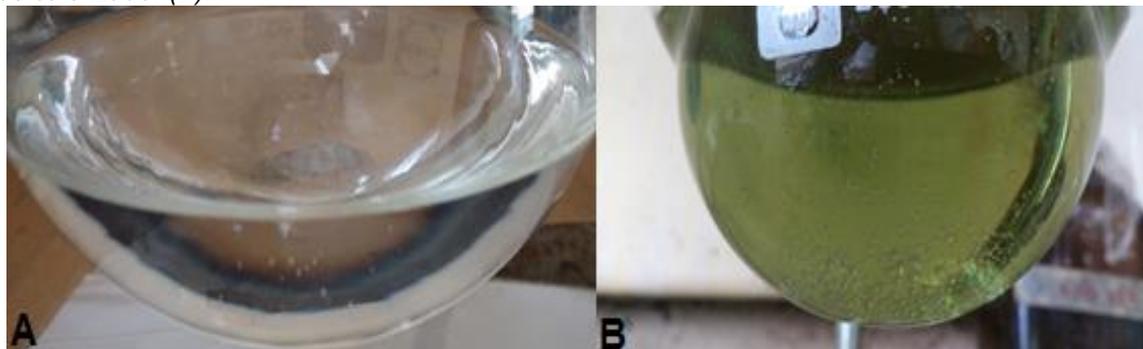
Fuente: los autores

En la **Figura 13** se puede observar la diferencia entre las dos curvas de la relación molar  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  1:2 con y sin catalizador. La oxidación de cianuro sin catalizador de cobre arrojó un rendimiento de 57.1%, en un tiempo de reacción de 210 minutos. Adicionalmente se observa que el desprendimiento de oxígeno durante la reacción es menor y no hay cambio de coloración en la solución (**Figura 14**). Comparando con los resultados para la misma relación molar donde se usó 100 ppm de catalizador de cobre, el rendimiento fue superior y alcanzó el 98.45% a un tiempo de reacción de 90 minutos.

Las curvas de la **Figura 13** permiten inferir que la reacción requiere del catalizador de cobre y que este debe ser utilizado a 100ppm. Es posible que un mayor contenido de cobre acelere aún más la reacción, sin embargo se decidió no aumentar el catalizador debido a la gran intensidad del burbujeo durante el

proceso, que no permite tomar de manera precisa el volumen para la cuantificación del cianuro.

**Figura 13:** Bajo burbujeo en la solución sin catalizador (A). Aumento del burbujeo por la presencia de catalizador (B).



Fuente: los autores

### 5.3 RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO LIBRE UTILIZANDO PEROXIDO DE HIDROGENO EN EFLUENTE REAL

Después de las pruebas realizadas con soluciones sintéticas se obtuvo que la mejor relación  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  fue la 1:2. Esta se utilizó sobre una muestra real de mina cuyo contenido de cianuro era de 3390.48 mg:L. El contenido de cobre en el efluente era de 308.29 mg:L y el de hierro era de 222.00 mg:L, según resultados obtenidos por adsorción atómica en el laboratorio GIMBA

Cuando se le agregó el peróxido de hidrógeno, la solución presentó un burbujeo intenso y se tornó de un color blanco por la formación de hidróxidos de hierro. Posteriormente se tomó una coloración verde por la formación de hidróxidos de cobre como se muestra en la **Figura 15**.

**Figura 14:** Reacción del peróxido de hidrógeno sobre una muestra de un efluente real.



*Fuente: los autores*

La concentración de cianuro en los efluentes luego de agregar el peróxido de hidrógeno fue inferior al límite de detección del equipo, ya que no fue posible cuantificarla por el método utilizado. Finalmente se filtró la solución luego del proceso de reacción y se obtuvo un sólido como se muestra en la **figura 16**.

**Figura 15:** Sólido obtenido de la filtración de la solución final de cianuro luego de la reacción con peróxido de hidrógeno.



*Fuente: los autores*

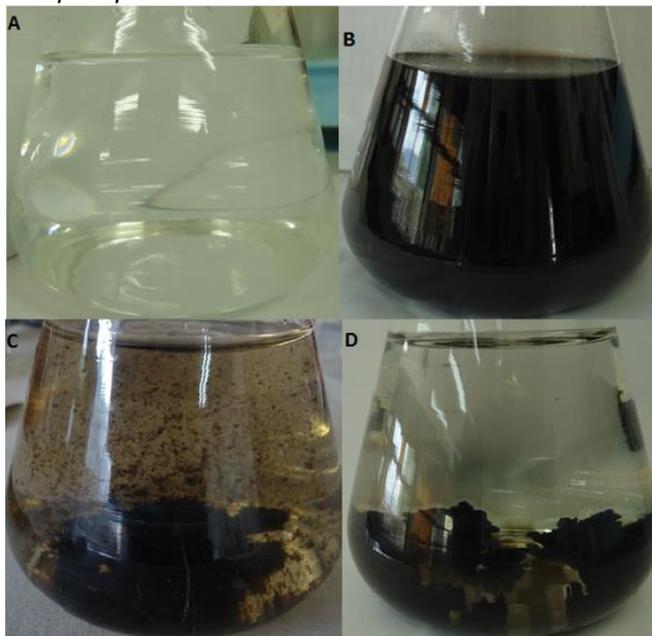
#### **5.4 VIABILIDAD ECONÓMICA DE OXIDAR CIANURO LIBRE CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

El costo de la aplicación de peróxido de hidrógeno como agente oxidante sobre un efluente real de minería se puede estimar con base en los resultados experimentales obtenidos. Si se toma en cuenta la relación  $CN^-:H_2O_2$  de 1:2, por cada kilogramo de cianuro a tratar se deben utilizar 2.615 Kg de peróxido de hidrógeno. El precio del peróxido de hidrógeno a nivel industrial está alrededor de 6500 pesos por cada 500 mL. del 30% w/v. Esto quiere decir que costo de tratar 1 Kg de cianuro con peróxido de hidrógeno del 30% w/v está alrededor de 43000 pesos. Si se considera que un efluente de minería puede tener alrededor de 3000 ppm de cianuro, el costo para tratar 1 m<sup>3</sup> de un efluente de minería sería de 130000 pesos. El costo del catalizador no se toma en cuenta ya que por lo general los efluentes de minería contienen concentraciones de cobre alrededor de 100 ppm.

#### **5.5 PRECIPITACIÓN DE MERCURIO CON SULFURO DE SODIO COMO AGENTE PRECIPITANTE.**

Se evaluó la eficiencia del sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ) para la precipitación del mercurio ( $Hg^{+2}$ ), convirtiéndolo en un precipitado de sulfuro de mercurio ( $HgS$ ). Se preparó una solución madre de cloruro de mercurio ( $HgCl_2$ ) y se dividió en tres volúmenes iguales de 240 mL. A cada una de ellas se le agregó el sulfuro de sodio en una relación molar diferente (1:0.8, 1:1 y 1:2) y se tomaron muestras de la solución cada 24 horas durante tres días, para monitorear la concentración de mercurio en la solución y determinar la eficiencia de precipitación. El pH de la solución durante las diferentes pruebas se mantuvo entre 7 y 8.

**Figura 16:** Formación del precipitado de sulfuro de mercurio.



Fuente: los autores

Como se puede observar en la **Figura 17**, al agregar el sulfuro de sodio se presenta una coloración negra y después de unos minutos se forma un precipitado del mismo color, el cual se decanta y tiempo después se filtra por gravedad con papel franja azul de 250 mm para aislarlo (**Figura 18**). El filtrado se almacenó en frascos de vidrio ámbar para evitar la descomposición por la luz; adicionalmente se preservó con ácido nítrico y se almacenó a baja temperatura.



**Figura 17:** Precipitado de sulfuro de mercurio.



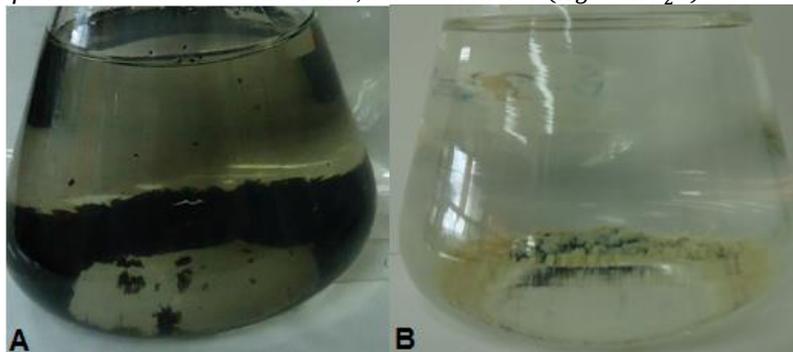
Fuente: los autores

En la relación 1:1 se observó la solución de color negro, que se atribuye a una suspensión de sólidos que luego de un tiempo se decantó en el fondo del recipiente.

Este sólido fue filtrado en papel Whatman franja azul y se dejó secar por quince días a temperatura ambiente (**Figura 18**). Con la muestra seca, se realizó la identificación del sólido por difracción de rayos X (anexo 7). Los resultados indican que el sólido obtenido de la precipitación con sulfuro de sodio en relación  $Hg^{+2}:Na_2S$  de 1:1, es sulfuro de mercurio. Asimismo los resultados del análisis de agua por absorción atómica confirman la precipitación de iones de mercurio en la solución acuosa.

Al realizar las pruebas de la relación molar 1:0,8 se observó que después de formado el precipitado de color negro, este toma una apariencia amarilla probablemente generada por reacciones secundarias, como se observa en la **Figura19**.

**Figura 18:** Precipitado de sulfuro de mercurio, relación molar ( $Hg^{2+}:Na_2S$ ) de 1:0.8



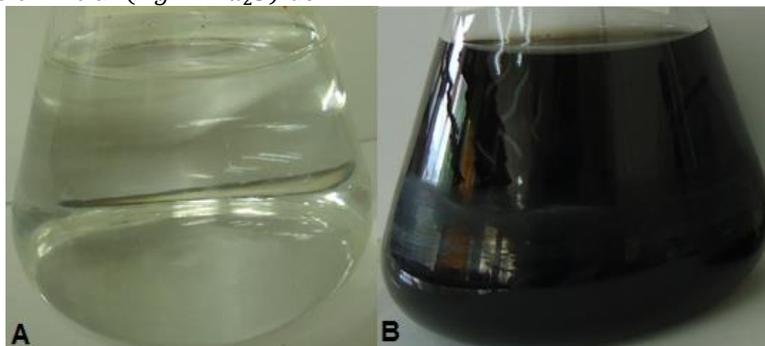
Fuente: los autores

La cantidad del sólido obtenida por filtración fue baja y se sometió a caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y los resultados se encuentran en el anexo 8. Según estos análisis el sólido amarillo está compuesto en un 72.5% por Mercurio (Hg), 7.9% de Cloro (Cl) y un 7.0% de Azufre (S); se encuentra también un 9% de Carbono (C) que se atribuye a la celulosa del papel de filtro. La apariencia del sólido obtenido, junto con la caracterización SEM permiten inferir que las reacciones secundarias involucran la precipitación de un tipo de compuesto de cloruro, que podría ser cloruro mercurioso ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Una caracterización más profunda del sólido está fuera del alcance de los objetivos del proyecto y se recomienda estudiarlo como un trabajo a futuro.

Estos resultados confirman que el método de precipitación con sulfuro permite remover mercurio de la fase acuosa.

En la relación molar 1:2 se observó un cambio de color de transparente a negro al agregar el sulfuro de sodio (**Figura 20**). El exceso de sulfuros en la solución promueve la formación de un complejo de disulfuro de mercurio que es soluble e inestable como lo indica la reacción de la *ecuación 16* <sup>[4]</sup>, por lo que parte del sulfuro de mercurio formado se disuelve nuevamente en forma de complejo.

**Figura 19:** Relación molar ( $\text{Hg}^{2+}:\text{Na}_2\text{S}$ ) de 1:2



Fuente: los autores

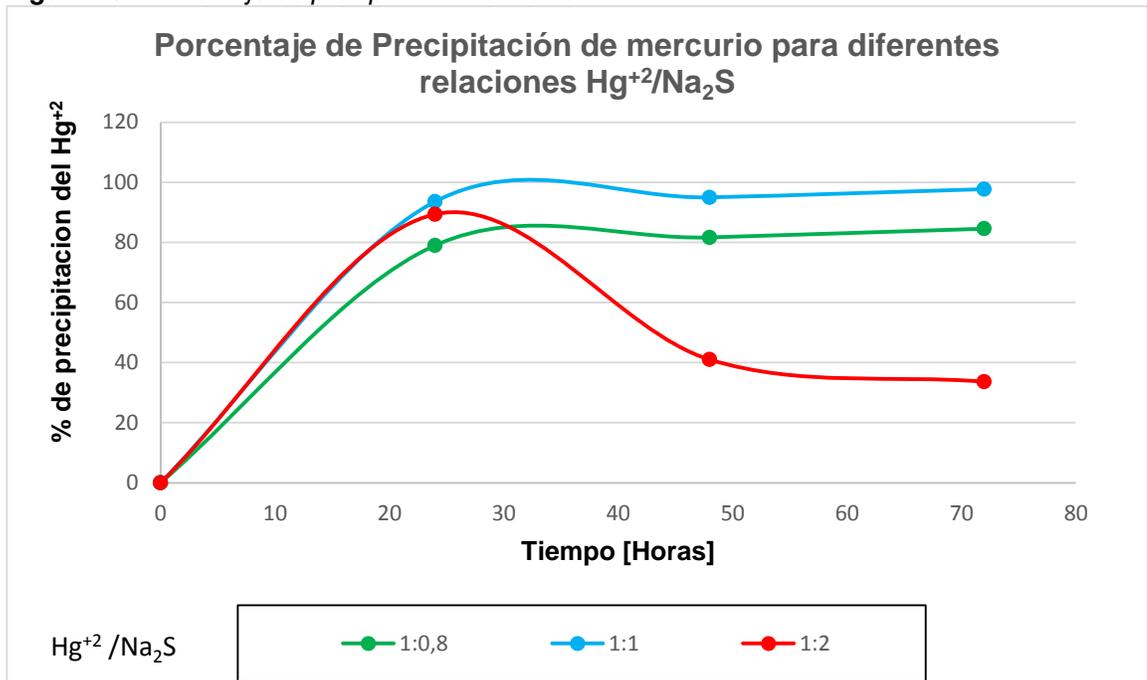
Con los resultados obtenidos se calcularon los porcentajes de precipitación de mercurio y se consignaron en la **Tabla 12**; asimismo se realizó la **Figura 9** donde se observa con más claridad la efectividad de cada relación usada.

**Tabla 12:** Porcentajes de Precipitación de mercurio en soluciones acuosas.

Relacion ( $Hg^{+2}/Na_2S$ )	1:0,8	1:1	1:2
Tiempo [horas]	Porcentaje de precipitación de ( $Hg^{++}$ )		
24	79,04	93,61	89,41
48	81,70	95,03	41,03
72	84,59	97,76	33,65

Fuente: los autores

**Figura 20:** Porcentaje de precipitación de mercurio.



Fuente: los autores

Las curvas de la **Figura 21** muestran que la mejor relación para llevar a cabo la precipitación de mercurio fue 1:1; que alcanzó una reducción cercana al 100%. Los resultados de la relación 1:2, como era de esperarse, presentó un máximo de

precipitación de mercurio hasta del 80% y luego la eficiencia disminuye por la solubilización del complejo formado <sup>[4]</sup>.

Otro aspecto a destacar es que, en todos los casos, la reacción alcanza el valor máximo de precipitación de mercurio en tan solo 30 minutos. En este punto los reactivos se han consumido y no se van a formar más productos. Únicamente en la relación 1:2 se observa un cambio posterior a 30 minutos y es la redisolución del sólido debido al exceso de sulfuros, como se mencionó anteriormente.

Se realizó una prueba adicional con la relación 1:2 donde se agregó cloruro de hierro a la solución inicial para hacer una precipitación selectiva. La  $K_{ps}$  del sulfuro de mercurio es de  $2,0 \times 10^{-52}$  mientras que la del sulfuro de hierro es  $6,3 \times 10^{-18}$ , lo que indica que primero debe precipitar el sulfuro de mercurio y luego lo hará el sulfuro de hierro. Como el sulfuro tiene preferencia por el mercurio, reacciona primero con este ion y cuando este se agota, lo hace con el hierro, como lo indica la *ecuación 25*. Como se puede apreciar en la **figura 22**, luego de 24 horas se observó un precipitado de color negro en el fondo del recipiente y la fase acuosa tomó una apariencia transparente, esto indica que el complejo de disulfuro no se formó y que todo el sulfuro de sodio se consumió durante la reacción. Se alcanzó un rendimiento de 98.2% de precipitación de mercurio.



**Figura 21:** *Precipitado de sulfuro de mercurio.*



*Fuente: los autores*

Los análisis del sólido resultante de la precipitación con sulfuro de sodio en relación  $\text{Hg}^{+2}:\text{Na}_2\text{S}$  de 1:2 con iones de hierro en el medio acuoso, indica que hay varias especies presentes, tales como sulfuro de mercurio, así como azufre, sulfuro de hierro y óxidos de mercurio. Lo anterior indica que de manera paralela a la reacción del cloruro de mercurio con el sulfuro de sodio, se presentan reacciones del hierro con el oxígeno del ambiente, para formar óxidos. La obtención de sulfuro de hierro obedece al exceso de sulfuro de sodio en el medio acuoso que precipita de forma selectiva con el hierro en solución.

Finalmente se seleccionó la relación 1:1 debido al rendimiento alcanzado. Además, a pesar que la relación 1:2, presenta buenos resultados con la adición de hierro, que normalmente se encuentra presente en los efluentes de minas, esto implicaría el uso de una mayor cantidad de reactivos para lograr resultados similares.

## 5.6 RESULTADOS DE LA PRECIPITACIÓN DE MERCURIO EN EFLUENTE REAL CON SULFURO DE SODIO COMO AGENTE PRECIPITANTE

Después de escoger la mejor relación de agente precipitante y mercurio (1:1), se determinó mediante absorción atómica por el método de vapor frío la cantidad de mercurio presente en la muestra real proveniente de una mina del departamento de Santander (Colombia), obteniéndose  $41.90 \frac{\mu g}{L}$  de mercurio, concentración muy inferior a la evaluada con las muestras sintéticas, debido al poco uso del mercurio en la minería de Santander.

Luego de realizar la metodología para precipitar el mercurio presente se obtuvo una concentración de  $40.65 \frac{\mu g}{L}$  de mercurio en la solución, lo que muestra que solo el 2.98% de mercurio en la muestra real fue precipitado, dato que no corresponde a lo observado con las muestras sintéticas.

Por tanto, se determinó la concentración de hierro en la solución real buscando un posible competidor con el agente precipitante, obteniéndose por absorción atómica una concentración, como se estableció anteriormente, de  $222 \frac{mg}{L}$ .

Comparando las concentraciones de mercurio y hierro previas a la reacción, se puede observar que la concentración de hierro es muy superior a la de mercurio, por tanto, si el hierro es uno de los principales competidores del mercurio para la formación del respectivo sulfuro del metal, y entre mayor proporción se encuentre mayor será el impedimento para la formación del sulfuro de mercurio, obteniendo como ya se observó, muy poca precipitación del mercurio en la muestra.

## **5.7 VIABILIDAD ECONÓMICA DE PRECIPITAR MERCURIO CON SULFURO DE SODIO**

El costo de la aplicación de sulfuro de sodio como agente precipitante sobre un efluente real de minería se puede estimar con base en los resultados experimentales obtenidos. Si se toma en cuenta la relación  $\text{Hg}^{+2}:\text{Na}_2\text{S}$  de 1:1, por cada kilogramo de  $\text{Hg}^{+2}$  a tratar se deben utilizar 0.389 Kg de sulfuro de sodio. El precio del sulfuro de sodio a nivel industrial está alrededor de 1 226 400 pesos por cada 1000 Kg. Esto quiere decir que el costo de tratar 1 Kg de mercurio con sulfuro de sodio está alrededor de 477 pesos. Si se considera que un efluente de minería puede tener alrededor de 150 ppm de mercurio, el costo para tratar 1 m<sup>3</sup> de un efluente de minería sería de 71 pesos.

## 6 CONCLUSIONES

- El uso de cobre como catalizador demostró tener una influencia significativa en la oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno.
- Con el peróxido de hidrógeno se logró una oxidación de cianuro cercana al 98,5% con la relación 1:2 de  $\text{CN}^-:\text{H}_2\text{O}_2$  y 100 ppm de catalizador de  $\text{Cu}^{+2}$ . Tal reducción se logró en un tiempo de 90 minutos.
- En las muestras, el uso del peróxido de hidrógeno permitió una oxidación de cianuro cercana al 100%. Estos resultados fueron similares a los obtenidos con soluciones sintéticas y demuestra la viabilidad técnica de la aplicación de peróxido de hidrógeno sobre la muestra de un efluente de minería.
- Se determinó que el tiempo necesario para la reducción de mercurio con sulfuro de sodio, con la metodología desarrollada, es de 24 horas. Luego de este tiempo no se observaron variaciones significativas en la concentración de mercurio en las soluciones sintéticas trabajadas.
- Se estableció que la mejor relación de mercurio ( $\text{Hg}^{+2}$ ) y sulfuro de sodio para precipitar mercurio en soluciones sintéticas fue la 1:1, logrando reducir la concentración de mercurio en un 94%.

## 7 RECOMENDACIONES

- Determinar si la agitación de las soluciones acuosas durante el proceso de precipitación del mercurio con sulfuro de sodio tiene una influencia significativa en la disminución del tiempo de reacción.
- Establecer si la metodología utilizada con soluciones sintéticas se puede aplicar en un proceso real, implementando una prueba piloto con efluentes de proceso.
- Estudiar con mayor detalle la reacción de precipitación que ocurre entre el sulfuro de sodio y el cloruro de mercurio cuando el segundo está en exceso, con el objetivo de caracterizar las diferentes fases cristalinas de los sólidos obtenidos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASCHNER, M; ASCHNER, J. *Mechanisms of blood – brain barrier transport*. En: Mercury Neurotoxicity. Biobehav, 14, 169, 1990.
- [2] BROUZES, R. J. P.; McLEAN, R. A. N.; TOMLINSON, G. H. “The Link Between pH of Natural Waters and the Mercury Content of Fish”, paper presented at the US. National Academy of Sciences, National Research Council Panel on Mercury, Washington, 1977. Brown. J. R.: Bancroft. G. M.: Fvfe. W. S.: McLean. R. A. N.: I, *Enuiron,’ Sci. Technol.* 1979, 13,’ 114214. McLean, R. A. N.: Farkas. M. O.: Findlav, D. M. “Polluted Rain”; Toribara, T. Y., Miller, M. W., Morrow, P. E., Eds.; Plenum Press; New York, 1980; pp 151-73. Tomlinson. G. H.: Brouzes. R. J. P.; McLean. R. A. N.; Kadlecek, J. “Ecological Impact of Acid Precipita
- [3] CAMARA ARGENTINA DE EMPRESARIOS MINEROS. CICLO DEL CIANURO Y PROCESOS. Consideraciones generales del cinauro. [en línea], Octubre de 2004. [citado Junio 20 de 2012]. Disponible en internet: <<http://www.cmsalta.com.ar/Download/Otros/CIANUROA4.pdf>>.
- [4] CLESCERI, L.S; GREENBERG,A,E;EATON,A.D.Standard Methods for examination of water and Wastewater.20 ed.APHA-American public Health Association/AWWA-American Water- Works Association /WEF- Water Environment Federation, Washington,1998.method 4500Cl-B,p.4-67
- [5]; [6] COLMENARES M., Wagner. *Efecto del pH y la Concentración de Sulfato de Cobre Sobre la Degradación del Cianuro de Sodio en Solución Acuosa Utilizando el Proceso SO<sub>2</sub>/Aire* [en línea] [citado Febrero 18 de 2013]. Disponible en internet: <<http://www.ingenieriaquimica.org/system/files/degradacion-cianuro-Sodio.pdf>>.
- [7] DAMS, Mike D. Disposal of residues and effluents. Developments in Mineral Processing, Vol. 15. 2005 Elsevier.
- [8] DELGADO M., Jesús A. ORTIZ P, Jaime A. Estudio del proceso de neutralización del cianuro presente en los residuos del proceso de lixiviación de minerales auríferos en el distrito minero de Betas y California. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2009.
- [9] FÁREZ R., Claudia V.; LANDIN D., Priscila E.; PARRA N., Adriana L. *Reducción de la Concentración de Cianuro con Tratamiento de Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en las Aguas Residuales de la Industria del Galvanizado*. Cuenca (Ecuador), 2011. Director: Ing. Servio Astudillo. Presentado en la

Facultad de Ciencias Agropecuarias y Ambientales de la Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca para optar por el título de Ingeniero Ambiental.

[10] FERNANDEZ P, Begoña. *Desarrollo de un Nuevo Método Para la Eliminación de Cianuro de Aguas Residuales de Mina*. Oviedo (España), 2007. Presentado en el Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Oviedo para optar por el título de Doctora.

[11] FINDLAY, David M.; McLEAN, Ronald A. Removal of Elemental Mercury from Wastewaters Using Polysulfides. Research Centre, Domtar Inc., Senneville, Quebec H9X 3L7.

[12] GAVIRIA, Ana; MEZA, Luis. Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquía y en la planta de beneficio de la empresa Mineros Nacionales, Municipio de Marmato, Caldas. En: *Dyna*, Año 73, Nro. 149, pp. 31-44. Medellín, Julio de 2006. ISSN 0012-7353.

[13] GRIFFITHS A., KNORRE H., GOS S., HIGGINS R. *The Detoxification of Gold-Mill Tailings With Hydrogen Peroxide*. En: JOURNAL OF THE SOUTH AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY. *J. S. At. Inst. Min. Metal.*/ vol. 8, No. 9. Sep. 1987. Pág.: 279-283.

[14] HABASHI, F. *Environ. Sci. Technol.* 1978,12, 1372.

[15] HIGGS, Tom et al. Technical Guide For the environmental management of cyanide in mining. British Columbia Technical and Reserch Committee on Reclamation Cyanide Sub-Committee. July 1992.

[16] JENSEN, S.; JERNELOV, A. *Nature (London)* 1969, 223, '753.

[17] LOGSDON, Mark; HAGELSTEIN, Karen; MUDDER, Terry. ¿Qué es el Cianuro? En: *THE MANAGEMENT OF CYANIDE IN GOLD EXTRACCIÓN*. The International Council on Metals and the Environment. ISBN 1-895720-35-4. 294 Albert Street, Suite 506. Ottawa, Ontario (Canadá). p. 1 – 2.

[18] LOGSDON, Mark; HAGELSTEIN, Karen; MUDDER, Terry. Resumen Ejecutivo. En: *THE MANAGEMENT OF CYANIDE IN GOLD EXTRACCIÓN*. The International Council on Metals and the Environment. ISBN 1-895720-35-4. 294 Albert Street, Suite 506. Ottawa, Ontario (Canadá). p. v.

[19] LOGSDON, Mark; HAGELSTEIN, Karen; MUDDER Terry. *The Management of Cyanide in Gold Extraction*. En: THE INTERNATIONAL COUNCIL ON METALS AND THE ENVIRONMENT. Ottawa, Ontario (Canada). Abril de 2001. ISBN 1-895720-35-4.

[20] LOROSCH, J.; VICKELL, G.; NORCROSS, R. "Peroxide Assited Gold Leaching" Degussa Corp., Engineering and Mining Journal, June 1991, p. 36-37.

- [21] MERCURY WATCH ORGANIZATION [en línea] [citado Septiembre 20 de 2012] Disponible en internet: <<http://www.mercurywatch.org/>>.
- [22] METROHM 8.751.1003. Instruction for use 751 GPD Titrimo.
- [23] METROHM 8.751.1053. Short Instruction for use 751 GPD Titrimo.
- [24] NAVA, F.; URIBE, A.; PÉREZ, R. Use of ozone in the treatment of cyanide containing effluents. En: *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. Vol.3, No.3, 1303-0868, 2003, pp. 316-323.
- [25] ORDOÑEZ, Barriga; ALONSO, Nava; SALAS, Uribe. Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column. En: *Minerals Engineering* 19, (2006). p. 117–122.
- [26] PERRY, R. “Mercury Recovery from Contaminated Waste Water and Sludges”, U.S. EPA Report 660/2-‘74-086, 1974.
- [27] QUIROGA, Patricia; OLMOS, Valentina. Revisión de la Toxicocinética y la Toxicodinamia del Ácido Cianhídrico y los Cianuros. En: *ACTA TOXICOL.* Argent. (2009) 17 (1). Cátedra de Toxicología y Química Legal. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires (Argentina). p. 20 – 32.
- [28] RODRÍGUEZ, Roberto; GARCÍA C., Ángel. Procesos de Oxidación Química. En: *LOS RESIDUOS MINERO – METALÚRGICOS EN EL MEDIO AMBIENTE*. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero. Madrid (España). p. 342 – 351.
- [29] SALINAS, Eleazar; RIVERA, Isauro; CARRILLO, Raúl; PATIÑO, Francisco; HERNÁNDEZ, Juan; HERNÁNDEZ, Leticia. Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. En: *Revista de la Sociedad Química de México*. Sociedad Química de México. Año/vol. 48, número 004, 2004. ISSN (Versión impresa): 0583 – 7693.
- [30] SERVICIO INTEGRADO DE PROTECCIÓN EN RIESGOS LABORALES. Manejo de compuestos cianurados y sus residuos. Universidad Politécnica de Valencia [en línea] [citado Marzo 15 de 2013]. Disponible en internet: <[http://www.sprl.upv.es/IOP\\_SQ\\_31.htm](http://www.sprl.upv.es/IOP_SQ_31.htm)>.
- [31][32] WURTS, Linda (Editora Contribuyente). Conferencia Regional de la Asociación Internacional de Ozono. [en línea], Volumen 3. Número 2. Marzo – Abril 2003. [citado Enero 12 de 2013]. Disponible en internet: <<http://www.aqualatinoamerica.com/ArchiveNewsView.cfm?ID=109>>.

## ANEXOS

### ANEXO A. ESTANDARIZACION DE LA SOLUCION DE NITRATO DE PLATA

Se preparó una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) de concentración de 0.0141N la cual se utilizó como agente titulante para la cuantificación del cianuro. Esta solución fue estandarizada con una solución de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) de concentración 0.0141N y como indicador cromato de potasio  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Los reactivos usados fueron de grado analítico, Nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$ , (carlo Erba, 99.0%) y cloruro de sodio, (Merck, 99.5%).

El equipo utilizado para la estandarización fue un titulador automático (Metrohm 751 GPD Titrino).con un electrodo combinado de anillo de plata (Metrohm 6.045.100).

*Figura 22: Titulador automático (Metrohm 751 GPD Titrino).*

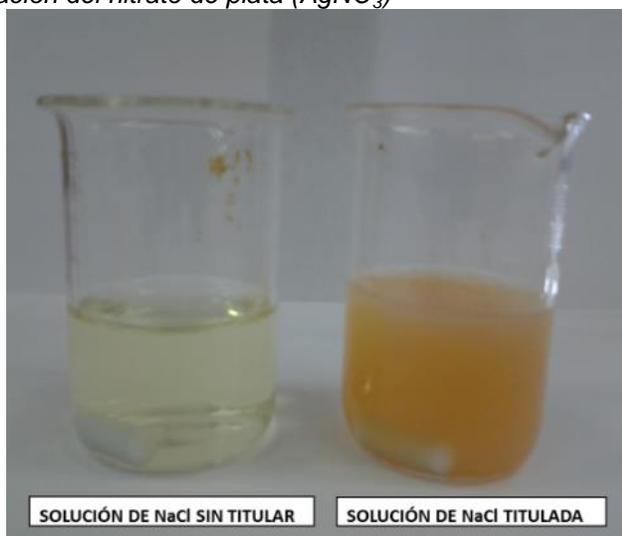


*Fuente: los autores*

La solución de cloruro de sodio es de incolora, al agregar el indicador se torna de color amarillo claro y al neutralizarse la solución el indicador vira a color rojo ladrillo como el de la **Figura 24**, este procedimiento se hizo por triplicado.



**Figura 23:** Estandarización del nitrato de plata ( $AgNO_3$ )



Fuente: los autores

$$RS1 = \frac{CO0XC01}{EP1} \quad (2)$$

Donde:

**CO0:** Volumen de la solución titulada de NaCl (mL)

**CO<sub>1</sub>:** Concentración de la solución titulada de NaCl ( 0.0141)

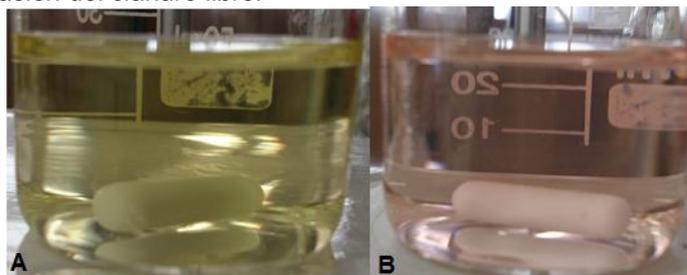
**\*EP<sub>1</sub>:** Volumen de la agente titulante  $AgNO_3$  (mL)

Nota: el **\*EP<sub>1</sub>** es el dato que nos arroja el equipo después del cambio de potencial. Lo cual indica que la solución ya está neutralizada.

## ANEXO B. DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE CIANURO LIBRE EN SOLUCIONES ACUOSAS

El cianuro libre se cuantifica por titulación potenciométrica usando como titulante nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). La *ecuación 5* describe la reacción de neutralización. La solución acuosa de cianuro de sodio es transparente y al agregar el indicador se torna amarilla claro y al ser valorada con el titulante, la rodamina vira a color rosado como se observa en la **Figura 25**.

**Figura 24:** cuantificación del cianuro libre.



*Fuente: los autores*

Para calcular la concentración en ( $\text{mgCN}^-/\text{L}$ ) de cianuro libre usamos la *ecuación 3*.

$$RS1 = \frac{C32 * EP1 * CO1}{CO0} \quad (3)$$

Donde:

**C32:** concentración de la solución de  $\text{AgNO}_3$  estandarizada (N) (mL)

**\*EP1:** Volumen empleado de solución titulante de ( $\text{AgNO}_3$  N) (mL)

**CO1:** 52000 factor estequiométrico.

**CO0:** Volumen de muestra titulada (mL)

## ANEXO C. CALCULOS DEL VOLUMEN DE PEROXIDO DE HIDROGENO EN LAS PRUEBAS DE OXIDACION

Se indica a continuación a manera de ejemplo los cálculos para la relación 1:1 CN<sup>-</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$$520 \frac{mg}{L} CN^{-} * 220 * 10^{-3} L de solución = 114.4 mg CN^{-} * \left( \frac{1g}{1000mg} \right) * \left( \frac{1mol}{26.0177g} \right) \\ = 4.3970 * 10^{-3} mol de CN^{-}$$

Para este ejemplo las moles de CN<sup>-</sup> son las mismas moles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, teniendo las moles de CN podemos calcular las moles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.y el volumen teórico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que debemos tomar para la relación 1:1 CN<sup>-</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$$4.3970 * 10^{-3} moles de H_2O_2 * \left( \frac{34.0146g}{1mol} \right) * \left( \frac{100mL}{30g} \right) = 0.499mL$$

$$0.499mL * \left( \frac{1000\mu L}{1mL} \right) = 499\mu L de H_2O_2$$

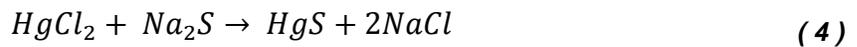
## ANEXO D. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE Na<sub>2</sub>S

Se indica a continuación a manera de ejemplo los cálculos para la relación 1:1 Hg<sup>+2</sup>:Na<sub>2</sub>S.

$$206 \frac{mg}{L} Hg * 240 * 10^{-3} L = 49.440 mg Hg$$

$$49.440 mg * \left( \frac{1g}{1000mg} \right) = 0.04944g Hg$$

$$0.04944g Hg * \left( \frac{1mol}{200.59g} \right) = 2.467 * 10^{-4} moles de Hg$$



Para este ejemplo las moles de Hg son las mismas moles de Na<sub>2</sub>S, por lo tanto teniendo las moles de Hg podemos calcular las moles de Na<sub>2</sub>S.y el peso teórico de Na<sub>2</sub>S que debemos pesar para la relación 1:1 Hg:Na<sub>2</sub>S.

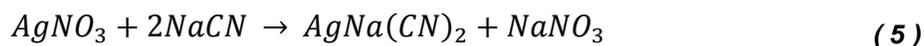
$$2.467 * 10^{-4} moles de Na_2S * \left( \frac{78.04g Na_2S}{1mol} \right) = 0.0192g Na_2S$$

$$0.0192g Na_2S * \left( \frac{100\%}{30\%} \right) = 0.0641g Na_2S$$

## ANEXO E. CUANTIFICACION DEL CIANURO LIBRE

La cuantificación del cianuro libre se realizó por titulación potenciométrica utilizando nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) como agente titulante, un electrodo de plata como medidor de la diferencia de potencial en la solución y yoduro de potasio (KI) ó rodamina (rodamina benzilideno p-dimetilamina) como indicador, según procedimiento indicado en el standard methods <sup>[4]</sup>.

El cianuro libre en las soluciones acuosas, reacciona con la plata y forma un complejo soluble de cianuro ( $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ). Cuando todo el cianuro libre ha reaccionado y se agrega un exceso de nitrato de plata, el indicador genera una coloración amarilla clara, del yoduro de potasio, o rosado en el caso de la rodamina. Asimismo el electrodo detecta el cambio de potencial en la solución. La reacción que describe el fenómeno químico se indica en la *ecuación 5*.



La cuantificación se realizó inicialmente con la solución madre de cianuro de sodio tomando tres alícuotas de 5 mL y aforando a 25 mL para diluir la muestra y así reducir la cantidad de nitrato de plata a utilizar y tener un volumen suficiente para cubrir el electrodo. Este mismo procedimiento se sigue al repetir las pruebas utilizando el catalizador.

Al agregar el agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), se tomaron tres alícuotas cada media hora, de manera que se pudiera hacer seguimiento a la oxidación del cianuro y por tanto poder establecer la efectividad del peróxido de hidrogeno.

## ANEXO F. CÁLCULO DEL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN

El cálculo del rendimiento de las reacciones se realizó teniendo en cuenta las concentraciones inicial y final del ion de interés en la solución acuosa. De manera general el cálculo se realiza según la *ecuación 6*.

$$\text{Rendimiento rxn} = \frac{[X_i - X_f]}{X_i} \times 100 \quad (6)$$

Donde:

$X_i$ : Concentración Inicial de Cianuro o Mercurio

$X_f$ : Concentración final de Cianuro o Mercurio

## ANEXO G. DATOS DE CONCENTRACIÓN DE CIANURO LIBRE EN LA FASE EXPERIMENTAL

En las siguientes tablas se encuentran consignados los datos obtenidos de concentración de cianuro libre mediante un titulador automático para cada una de las pruebas realizadas. Se calculó la desviación estándar en cada medición reportándose en la última columna de cada relación molar.

**Tabla 13:** Resultados de CN para cada relación CN:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin Cu<sup>+2</sup>.

t Reacción [min.]	1:1			1:2			1:3,5		
	Datos	Promedio	Desviación Estándar	Datos	Promedio	Desviación Estándar	Datos	Promedio	Desviación Estándar
0	498.91	503.80	4.24	498.91	503.8	4.24	513.58	508.7	4.24
	506.25			506.25			506.25		
	506.25			506.25			506.25		
30	498.91	503.80	4.24	482.55	479.3	3.01	491.57	491.6	7.34
	506.25			476.57			484.24		
	506.25			478.91			498.91		
60	498.91	501.36	4.24	482.24	486.0	4.92	484.24	489.1	4.24
	506.25			484.24			491.57		
	498.91			491.57			491.57		
90	498.91	498.91	7.34	464.56	459.8	8.28	476.90	469.6	6.36
	491.57			450.21			466.25		
	506.25			464.56			465.54		
120	445.54	442.66	8.71	440.21	440.2	0.00	374.18	371.7	4.24
	432.88			440.21			366.85		
	449.56			440.21			374.18		
150	410.87	410.87	4.67	359.51	354.6	4.24	271.47	271.5	0.00
	406.19			352.17			271.47		
	415.54			352.17			271.47		
180	374.18	379.07	8.47	293.48	298.4	8.47	171.41	176.1	4.67
	374.18			308.15			180.76		
	388.86			293.48			176.09		
210	365.38	365.87	0.85	214.99	216.0	3.76	117.39	119.8	4.24
	366.85			212.77			124.73		
	365.38			220.11			117.39		

**Tabla 14:** Resultados de CN para cada relación CN:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con 20 ppm de Cu<sup>+2</sup>.

<b>20 ppm</b>									
t Reacción [min.]	1:1			1:2			1:3,5		
	Datos	Promedio	Desviación Estándar	Datos	Promedio	Desviación Estándar	Datos	Promedio	Desviación Estándar
0 sin catalizador	463.37	463.46	0.16	495.56	499.35	3.43	511.75	512.01	3.74
	463.37			500.25			515.87		
	463.66			502.25			508.40		
0 con catalizador	436.14	434.50	2.32	484.24	484.14	0.17	448.68	444.45	7.33
	432.86			483.94			436.00		
	-			484.24			448.68		
30	420.03	427.39	7.49	484.38	484.43	0.22	294.31	300.36	5.31
	435.00			484.68			302.52		
	427.16			484.24			304.25		
60	413.47	413.71	0.41	371.52	368.21	4.87	147.16	146.09	0.96
	414.18			370.51			145.30		
	413.47			362.62			145.81		
90	392.37	400.54	7.28	313.48	307.56	5.29	66.29	62.73	6.53
	406.34			305.95			55.20		
	402.92			303.26			66.72		
120	399.64	399.78	0.25	233.53	236.74	9.83	8.27	8.55	0.24
	399.64			247.78			8.68		
	400.07			228.91			8.69		
150	396.07	392.13	5.87	164.78	165.42	2.30			
	394.93			167.98					
	385.38			163.51					
180	390.94	389.85	2.94	139.76	139.50	6.87			
	392.08			146.23					
	386.52			132.50					
210	389.57	388.49	0.93	101.43	100.42	0.87			
	388.01			99.89					
	387.90			99.95					

**Tabla 15:** Resultados de CN para cada relación CN:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con 50 ppm de Cu<sup>+2</sup>.

<b>50 ppm</b>									
t Reacción [min.]	1:1			1:2			1:3,5		
	Datos	Promedio	Desviación Estándar	Datos	Promedio	Desviación Estándar	Datos	Promedio	Desviación Estándar
0 sin catalizador	512.12	508.79	5.51	529.43	522.14	6.76	517.74	520.05	4.06
	511.82			516.08			524.74		
	502.43			520.92			517.67		
0 con catalizador	440.65	440.90	3.45	449.02	446.57	5.69	425.71	435.76	8.95
	437.57			450.63			438.73		
	444.47			440.07			442.86		
30	415.83	415.56	4.40	316.81	316.81	0.00	220.56	223.76	2.84
	411.04			316.81			225.95		
	419.82			316.81			224.78		
60	327.52	325.71	1.57	179.63	183.81	6.06	12.68	12.89	0.21
	324.88			190.76			12.91		
	324.73			181.05			13.09		
90	322.97	322.97	0.00	108.04	107.66	4.51			
	322.97			111.96					
	322.97			102.97					
120	310.79	306.24	5.85	64.06	75.13	9.76			
	308.30			82.47					
	299.64			78.86					
150	298.91	296.07	2.56	58.55	55.56	4.97			
	295.38			58.31					
	293.92			49.83					
180	290.67	291.14	1.32	50.80	49.11	1.50			
	292.63			47.93					
	290.12			48.60					
210	282.58	287.24	4.07	45.99	45.68	0.80			
	289.08			46.28					
	290.07			44.78					

**Tabla 16:** Resultados de CN para cada relación CN:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con 100 ppm de Cu<sup>+2</sup>.

100 ppm						
t Reacción [min.]	1:1			1:2		
	Datos	Promedio	Desviación Estándar	Datos	Promedio	Desviación Estándar
0	473.95	476.53	3.73	509.33	511.48	3.23
0	480.80			509.92		
0	474.83			515.20		
0	342.39	341.66	1.79	377.26	377.95	0.74
0	342.97			377.85		
0	339.62			378.73		
30	218.55	219.61	2.51	167.87	159.02	7.88
30	222.48			152.75		
30	217.82			156.42		
60	179.79	180.91	1.03	50.31	51.70	3.44
60	181.83			49.18		
60	181.10			55.61		
90	145.70	145.55	1.68	7.92	7.92	0.12
90	143.80			7.80		
90	147.15			8.04		
120	114.96	115.25	0.39			
120	115.68					
120	115.10					
150	87.42	87.56	1.10			
150	88.73					
150	86.54					
180	67.60	66.10	1.32			
180	65.56					
180	65.13					
210	52.37	51.40	1.38			
210	52.00					
210	49.83					

## ANEXO H. ANALISIS DRX DEL PRECIPITADO

 	<b>LABORATORIO DE RAYOS-X</b>	Codigo: F-LRX-04
		Version: 1
	INFORME DE RESULTADOS DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	Página 1 de 4

FECHA	DIA	MES	AÑO	INFORME	INF-012-14-DRX
	27	01	2014		

DATOS DEL CLIENTE			
Empresa	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER ESCUELA DE QUÍMICA		
Nombre	Dra. Martha Eugenia Niño Gómez		
Dirección	Carrera 27 calle 9, ciudad universitaria	Nit o C.C	890.201.213-4
Ciudad	Bucaramanga, Santander	Orden de Compra	
e-mail	<a href="mailto:marthan@uis.edu.co">marthan@uis.edu.co</a>	Teléfono	3156487149

METODOLOGIA DE TRABAJO																							
Preparación de las muestras	<ul style="list-style-type: none"> <li>Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de 38 <math>\mu\text{m}</math> (400 mesh). El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) de zero background.</li> </ul>																						
Toma de Datos de Difracción	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:                             <table border="0" style="margin-left: 20px;"> <tr><td>Voltaje</td><td>40(kV)</td></tr> <tr><td>Corriente</td><td>30(mA)</td></tr> <tr><td>Rendija de Divergencia</td><td>0.6mm</td></tr> <tr><td>Rendijas Soller Primario</td><td>2.5°</td></tr> <tr><td>Muestreo</td><td>0.01526° 2theta</td></tr> <tr><td>Rango de Medicion</td><td>3.5-70° 2theta</td></tr> <tr><td>Radiación</td><td>CuK<math>\alpha</math>1</td></tr> <tr><td>Filtro</td><td>Niquel</td></tr> <tr><td>Detector</td><td>Lineal LynxEye</td></tr> <tr><td>Tipo de barrido</td><td>A pasos</td></tr> <tr><td>Tiempo de muestreo</td><td>0.4 segundos</td></tr> </table> </li> </ul>	Voltaje	40(kV)	Corriente	30(mA)	Rendija de Divergencia	0.6mm	Rendijas Soller Primario	2.5°	Muestreo	0.01526° 2theta	Rango de Medicion	3.5-70° 2theta	Radiación	CuK $\alpha$ 1	Filtro	Niquel	Detector	Lineal LynxEye	Tipo de barrido	A pasos	Tiempo de muestreo	0.4 segundos
Voltaje	40(kV)																						
Corriente	30(mA)																						
Rendija de Divergencia	0.6mm																						
Rendijas Soller Primario	2.5°																						
Muestreo	0.01526° 2theta																						
Rango de Medicion	3.5-70° 2theta																						
Radiación	CuK $\alpha$ 1																						
Filtro	Niquel																						
Detector	Lineal LynxEye																						
Tipo de barrido	A pasos																						
Tiempo de muestreo	0.4 segundos																						
Tipo de Análisis	<ul style="list-style-type: none"> <li>Análisis Cualitativo El analisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).</li> </ul>																						
Tratamiento de las muestras	Químico <input type="checkbox"/> Térmico <input type="checkbox"/> Ninguno <input checked="" type="checkbox"/>																						

		<b>LABORATORIO DE RAYOS-X</b>	Código: F-LRX-04
			Versión: 1
		INFORME DE RESULTADOS DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	Página 2 de 4

TOMA Y ANÁLISIS DE DATOS			
Fecha Toma de Datos	24/01/2014	Fecha Analisis de Resultados	27/01/2014
Tipo de Muestra	Inorganicas	Fecha de Recepción de la Muestra	24/01/2014

### RESULTADOS OBTENIDOS

#### 1. MUESTRA 1 (C8UO)

	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Hg S	Metacinnabar
	Fe <sub>95</sub> S <sub>105</sub>	Pirrotita

#### 2. MUESTRA 2 (C8UP)

	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Hg S	Metacinnabar
	Fe O ( OH )	Lepidocrocita
	S	Azufre
	Fe S	Troilita

En los resultados anteriores, la muestra 1 corresponde a la relación  $\text{Hg}^{+2}:\text{Na}_2\text{S}$  1:1. La muestra 2 corresponde a la relación 1:2 con iones hierro en solución.

## **ANEXO I. ANALISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DEL PRECIPITADO**

### Información experimental:

Se realizó el análisis composicional de la muestra con el microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA, operado en el modo de alto vacío. Se trabajó sobre la muestra recubierta con oro. Las imágenes observadas se obtuvieron usando detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersos (BSE), los contrastes de intensidad que se observan en el modo SE dependen principalmente de la morfología de la muestra, su interpretación es similar a la del objeto visto por encima con iluminación lateral.

En el modo BSE los contrastes dependen principalmente del número atómico promedio, zonas más claras en BSE corresponden a número atómico promedio elevado, en tanto que las oscuras pertenecen a números atómicos bajos. Los rayos X característicos, por medio de los cuales se identifican los elementos presentes, son emitidos dentro de un rango de profundidades de la muestra que va desde su superficie hasta unas pocas micras. El tipo de detector EDX empleado permite detectar todos los elementos de  $Z \geq 5$ , que se encuentren en la zona analizada. Las alturas de los picos en los espectros pueden interpretarse de manera preliminar como reflejo de la abundancia relativa de estos elementos en la parte analizada, sin embargo su interpretación cuantitativa está sujeta a una serie de fenómenos que se presentan en la muestra por la interacción de los rayos X con ella y por la probabilidad de ocurrencia de la emisión característica de cada elemento.

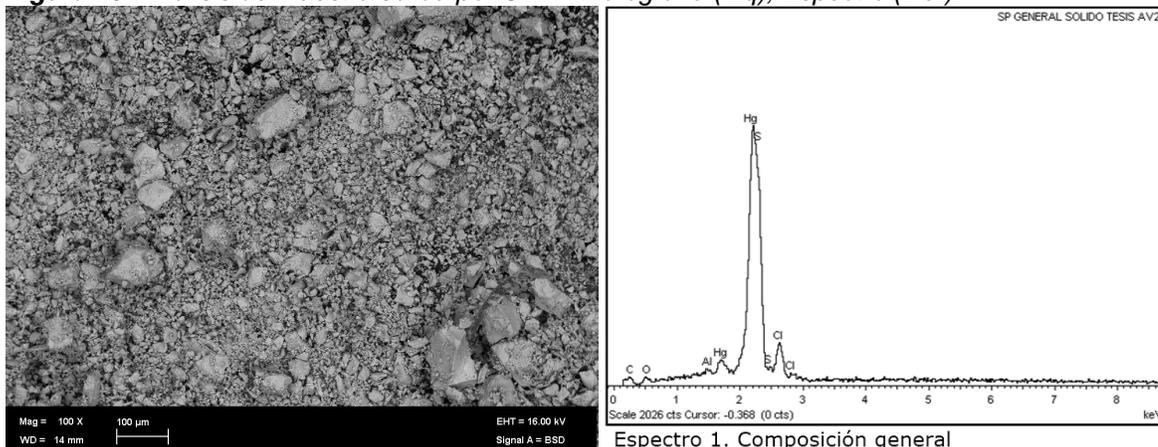
Con el fin de minimizar los posibles errores asociados con el proceso de medición el análisis de composición elemental, se realiza por lo menos diez repeticiones sobre áreas representativas de toda la muestra, se reportan los datos promedio (en porcentaje de abundancia relativa en peso) con la incertidumbre evaluada con base en el intervalo de confianza del 95%

Para la muestra se presenta una imagen de baja ampliación con el fin de mostrar la morfología general, se presentan también imágenes más ampliadas de zonas de interés, junto con el análisis de composición elemental en la zona analizada. En la parte inferior de las micrografías, junto con la identificación de la muestra y algunos parámetros de operación del microscopio, aparece la línea de escala con la cual puede estimarse el tamaño de las zonas de interés, mm simboliza milímetros y  $\mu\text{m}$  micrómetro.

## Resultados

El sólido es de aspecto heterogéneo formado por partículas de bordes angulosos. Su composición general presenta un alto contenido de mercurio, adicionalmente presenta en orden de abundancia, cloro, azufre y a nivel de trazas oxígeno y aluminio.

**Figura 25:** Análisis de muestra sólida por SEM. Micrografía (Izq), Espectro (Der).



**Tabla 17:** Resultados del análisis de muestra sólida por SEM.

Elemento	Abundancia Relativa (%Peso)
Carbono	9.8±2.8
Oxígeno	Tr
Aluminio	Tr
Azufre	7±0.4
Cloro	7.9±0.3
Mercurio	72.5±0.1