



ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE MATERIALES

**REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA SELECTIVA DE MERCURIO A PARTIR DE
SOLUCIONES DE CIANURO CONTAMINADAS CON Fe(II), Cu(I), Zn(II) y Hg(II)
PARA REMOVER MERCURIO DE RESIDUOS DE
LA MINERÍA DE METALES PRECIOSOS**

YOLANDA ISABEL PÉREZ CHÍA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2014



ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE MATERIALES

**REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA SELECTIVA DE MERCURIO A PARTIR DE
SOLUCIONES DE CIANURO CONTAMINADAS CON Fe(II), Cu(I), Zn(II) y Hg(II)
PARA REMOVER MERCURIO DE RESIDUOS DE
LA MINERÍA DE METALES PRECIOSOS**

YOLANDA ISABEL PÉREZ CHÍA

**Trabajo de Investigación presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

Prof. ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

Químico, PhD

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES


BUCARAMANGA

2014

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme la oportunidad de formarme profesionalmente.

A COLCIENCIAS por la financiación del proyecto “Remoción de cianuro y mercurio presentes en los efluentes de la minería del oro mediante fotoelectrólisis” (código Colciencias: 1102-521-28875, código UIS: 9416).

Al Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, por su asesoría en el desarrollo de este proyecto, gracias a su experiencia esta investigación fue fructífera; asimismo por contribuir a mi crecimiento profesional y personal, y por su valiosa amistad. 

Al Dr. Gustavo Emilio Ramírez Caballero, responsable del Laboratorio de Polímeros y Preparación de Muestras (303), a la Dra. Stelia Carolina Méndez Sánchez, responsable del Laboratorio de Esterilización (402) y al Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, responsable del Laboratorio de Electroquímica (304) por permitirme trabajar en las instalaciones del **Centro de Materiales y Nanociencias (CMN)**.

Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente (GIMBA), dirigido por la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por el apoyo brindado en la realización de este trabajo.

Al Dr. Carlos Alberto Ríos Reyes, Director del Laboratorio de Microscopía y al Profesional Carlos Alberto Chacón Ávila, por su colaboración con la microscopía electrónica de barrido.

A todas las personas que de alguna forma contribuyeron a que este proyecto pudiera ser concluido satisfactoriamente.

A mis calificadores, por el tiempo dedicado a la lectura y evaluación de este trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. ANTECEDENTES.....	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. GENERAL	16
2.2. ESPECÍFICOS	16
3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.....	17
3.1. SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS.....	17
3.2. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA	17
3.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	17
3.4. PREPARACIÓN Y LIMPIEZA DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO.....	18
3.5. ELECTRODEPOSICIÓN DE MERCURIO Y CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA.....	18
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
5.1. ESPECIACIÓN QUÍMICA.....	20
5.2. ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE MERCURIO(II)	21
5.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA REDUCCIÓN DE Hg(II), Cu(I), Zn(II) Y Fe(II) EN CIANURO	23
5.4. ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE MERCURIO(II) EN PRESENCIA DE OTROS IONES	25
5.5. EL EFECTO DE CAMBIAR LA PROPORCIÓN CIANURO/MERCURIO(II) EN LA REDUCCIÓN DE MERCURIO(II)	32
5.6. EFECTO DEL TIEMPO DE INMERSIÓN DEL ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE EN LA REDUCCIÓN DE MERCURIO(II).....	33
6. CONCLUSIONES	36
7. RECOMENDACIONES.....	37
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	38
BIBLIOGRAFÍA.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagramas de distribución de especies de a) 1.0 mM Hg(II), b) 1.87 mM Cu(I), c) 2.8 mM Zn(II) y d) 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro.....	20
Figura 2. Voltamperogramas registrados a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ sobre un electrodo de acero inoxidable 316 en a) 0.03 M KCN y b) 10 ⁻³ M Hg(II) en 0.03 M KCN, ambas soluciones acuosas a pH 11 y usando como electrolito soporte 0.1 M K ₂ SO ₄	22
Figura 3. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ sobre un electrodo de acero inoxidable 316 en a) 1.0 mM Hg(II), b) 1.87 mM Cu(I), c) 2.8 mM Zn(II) y d) 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K ₂ SO ₄	23
Figura 4. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ sobre un electrodo de acero inoxidable 316 en una solución acuosa conteniendo 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K ₂ SO ₄	25
Figura 5. Transitorios de corriente registrados imponiendo diferentes pulsos de potencial constantes a) -0.720 V, b) -0.560 V, c) -0.480 V, sobre acero inoxidable 316 a partir de una solución acuosa conteniendo 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K ₂ SO ₄	26
Figura 6. Transitorios de corriente registrados sobre acero inoxidable 316 imponiendo un pulso de potencial constante de -0.720 V, a) con agitación y b) sin agitación, en una solución acuosa conteniendo 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K ₂ SO ₄	29
Figura 7. Micrografías de FE-SEM de los depósitos metálicos obtenidos a potencial constante -0.720 V cuando la solución a,b) permanece sin agitar y c,d) es agitada mecánicamente (500x y 15000x) a partir de una solución acuosa conteniendo 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. e) Análisis químico representativo de los depósitos realizado por EDS.	29

Figura 8. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} sobre un electrodo de acero inoxidable 316 en contacto con una solución a) 2.3 mM Hg(II) y b) 3.5 mM Hg(II) en 0.03 M KCN a pH 11. Electrolito soporte $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ 32

Figura 9. Voltamperograma ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenido después de haber permanecido 3.5 h el electrodo de acero inoxidable 316 en contacto con una solución acuosa 1.0 mM Hg(II) + 0.03 M KCN a pH 11. Electrolito soporte $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ 33

Figura 10. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una solución acuosa fresca conteniendo 1.0 mM Hg(II) , 1.87 mM Cu(I) , 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro y $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ (electrolito soporte), después de haber permanecido el electrodo de acero inoxidable 316 durante 3.5 h en contacto con soluciones acuosas a) $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ y b) 0.03 M KCN a pH 11..... 35

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de Hg(II), Cu(I), Zn(II) y Fe(II), especies predominantes en cada una de las condiciones de estudio y concentración de cianuro libre.....	21
---	----

RESUMEN

TÍTULO: REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA SELECTIVA DE MERCURIO A PARTIR DE SOLUCIONES DE CIANURO CONTAMINADAS CON Fe(II), Cu(I), Zn(II) Y Hg(II) PARA REMOVER MERCURIO DE RESIDUOS DE LA MINERÍA DE METALES PRECIOSOS*

AUTOR: PÉREZ CHÍA, Yolanda Isabel**

PALABRAS CLAVES: Electrodeposición; Complejos de cianuro y mercurio(II); reducción; voltamperometría cíclica; cronoamperometría; residuos minería metales preciosos; pasivación.

DESCRIPCIÓN:

Con la finalidad de reducir selectivamente mercurio, sobre un electrodo de acero inoxidable austenítico AISI 316, a partir de soluciones de cianuro 0.03 M contaminadas con 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II), se realizó un estudio con una combinación de métodos electroquímicos en estado estacionario y no estacionario (voltamperometría cíclica y cronoamperometría), microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y espectroscopia de energías dispersadas de rayos X (EDS). Sólo los complejos de Hg(II) y Cu(I) son reducidos y ambos procesos ocurren próximos a la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Sin embargo, es posible realizar la reducción selectiva de Hg(II) en condiciones limitadas por difusión y a potenciales menos negativos que la HER, lo que representa una ventaja por tener la posibilidad de reducir Hg(II) en presencia de Fe(II), Cu(I) y Zn(II), sin que se presenten reacciones secundarias que consuman energía y que hagan ineficiente al proceso. Debido a que es posible remover mecánicamente el depósito metálico de mercurio, la reducción de mercurio sobre acero posibilita su recuperación. Al aumentar el tiempo de inmersión del acero en cianuro, este se pasiva dificultando los procesos de transferencia de carga. La especiación química en la solución tiene un papel importante en la identificación voltamperométrica del proceso de reducción de mercurio y en el intervalo de potencial en que se lleva a cabo la electrodeposición sin reacciones secundarias.

* Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

ABSTRACT

TITLE: SELECTIVE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF MERCURY FROM CYANIDE SOLUTIONS CONTAMINATED WITH Fe(II), Cu(I), Zn(II) AND Hg(II) TO REMOVE MERCURY FROM PRECIOUS METALS MINING WASTEWATER*

AUTHOR: PÉREZ CHÍA, Yolanda Isabel**

KEYWORDS: mercury(II) complex cyanide; electrodeposition; reduction; cyclic voltammetry; chronoamperometry; precious metals mining; passivation.

DESCRIPTION:

In order to reduce selectively mercury on an austenitic stainless steel electrode AISI 316, from 0.03 M cyanide solutions contaminated with 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) and 0.54 mM Fe(II), a study was performed with a combination of electrochemical methods in steady state and non-steady state (cyclic voltammetry and chronoamperometry) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Complexes of Hg(II) and Cu(I) only are reduced and both processes occur close to the hydrogen evolution reaction (HER). However, it is possible carry out selective reduction of Hg(II) in diffusion limited conditions and less negative potentials than the HER threshold potential, which represent an advantage due to the possibility of reduce Hg(II) in the presence of Cu(I), Zn(II) and Fe (II) without secondary reactions that consume energy and make the process inefficient. Because it is possible to remove mechanically the metallic deposit, the mercury reduction on steel enables its recovery. Increasing the immersion time of stainless steel in cyanide it is passivated hindering the charge transfer processes. Chemical speciation in the solution plays an important role in the voltammetric identification of mercury reduction process and in the range of potential where the electrodeposition occurs without side reactions.

* Degree project

** Faculty Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science.



ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE MATERIALES

REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA SELECTIVA DE MERCURIO A PARTIR DE SOLUCIONES
DE CIANURO CONTAMINADAS CON Fe (II), Cu(I), Zn(II) y Hg(II) PARA REMOVER MERCURIO DE RESIDUOS DE LA MINERÍA DE METALES

PRECIOSOS

Adviser: PhD Ángel Manuel Meléndez Reyes

INTRODUCCIÓN

La minería artesanal y en pequeña escala de oro es un sector productivo importante en países de África, Asia y Suramérica, del cual dependen económicamente al menos 10 o 15 millones de mineros en todo el mundo [1], por ejemplo, en Colombia 200 000 mineros artesanales produjeron 30 toneladas de oro en el año 2011 [2]. En la extracción artesanal de oro se combinan procesos de amalgamación y cianuración, los cuales generan residuos acuosos conteniendo cianuro, mercurio y otros metales pesados que son vertidos en las fuentes hídricas sin tratamiento previo, afectando al medio ambiente [2]; así se estima que a nivel mundial la cantidad de mercurio que se vierte en los recursos hídricos y el suelo por parte de este sector es de 800 toneladas al año [3]. Dada la necesidad de contribuir con la preservación del medio ambiente y de cumplir con la normatividad ambiental, es necesario encontrar métodos eficientes y a la vez viables económicamente para ser aplicados al tratamiento de los residuos acuosos.

Diversas tecnologías se han desarrollado para remover mercurio y cianuro de forma separada, pero pocos esfuerzos han sido encaminados a tratar estas dos especies usando una combinación de técnicas o removiéndolas de manera simultánea; sin embargo, existen algunos estudios dedicados a alcanzar este objetivo a través de i) la oxidación de cianuro seguida de la precipitación de mercurio y su separación por flotación [4], ii) reacciones fotoquímicas redox promovidas por luz ultravioleta sobre TiO_2 [5] y iii) la oxidación electrolítica de cianuro asistida por luz y la simultánea reducción de mercurio [6,7]. En este último caso está enmarcada esta investigación, y hace parte de un proyecto Colciencias para remover cianuro y mercurio de los efluentes de la minería del oro. Debido a la ventaja que se tiene al elegir un proceso electroquímico, aquí sólo se estudia la reducción de Hg(II). Este trabajo se enfoca en la posibilidad de remover selectivamente cianocomplejos de mercurio en presencia de otros complejos metálicos de Cu(I), Zn(II) y Fe(II), utilizando como material de cátodo acero inoxidable AISI 316. De esta manera se propone un método amigable con el ambiente donde el problema de contaminación no es trasladado de un lugar a otro [8], y es posible recuperar el mercurio en su forma metálica.

1. ANTECEDENTES

Varios estudios para remover Hg(II) desde soluciones de cianuro se han propuesto, entre ellos se encuentran a) la precipitación con sulfuros inorgánicos o compuestos orgánicos sulfurados y tioles (surfactantes), b) la adsorción con carbón activado, c) la extracción por solventes, d) el intercambio iónico e) la cementación con plata metálica [9], y f) el uso de luz solar sobre TiO₂ para reducir mercurio y oxidar cianuro. En este último caso el TiO₂ se activó fotoquímicamente con un simulador de luz solar, y se encontró que después de 12 h la concentración 0.40 mM del complejo [Hg(CN)₄]²⁻ no fue alterada, mientras que el complejo Hg(CN)₂ es removido totalmente en forma de óxido o mercurio metálico[5]. Del mismo modo soluciones acuosas de cloruro de mercurio con concentración inicial de 100 ppm, fueron irradiadas con una lámpara de 100W a diferentes condiciones de pH y temperatura, y la menor concentración de mercurio en solución lograda fue 120 ppb a 40 °C y pH 11; así como en los anteriores estudios enunciados con TiO₂, también se observó una coloración gris sobre el TiO₂ debido al mercurio metálico y óxido de mercurio depositados sobre su superficie [10]. También, en un residuo clarificado de las colas provenientes de un proceso de cianuración de oro; el Fe, Cu y Zn precipitaron completamente a los tres días de irradiación, mientras que la concentración de mercurio disminuyó de 0.11 mM a 10⁻⁴ mM después de cuatro días de irradiación; sin embargo, estos experimentos fueron realizados a concentraciones en la que los complejos metálicos se encontraban muy diluidos en la solución inicial, en el intervalo de 5 μM a 0.30 mM [11].

A pesar que los métodos antes descritos han mostrados su efectividad, estos presentan limitaciones para poder implementarlos debido a que requieren condiciones muy particulares para poder ser efectivos, en otros casos se generan otros residuos que requieren ser tratados, el tiempo de remoción es muy largo, o el costo de los reactivos es elevado [5, 9-12]. Los métodos electroquímicos que involucran la reducción metálica sobre un electrodo (deposición metálica) presentan varias ventajas frente a los procesos hasta ahora propuestos, ya que no generan residuos adicionales, los procesos no requieren de varias

etapas para ser eficientes, y es posible realizar la remoción sin agregar reactivos adicionales [13].

Algunos estudios se han realizado sobre la remoción electroquímica de Hg(II), por ejemplo, en soluciones de cloruro, se ha utilizado un electrodo de fieltro de carbono como cátodo y la eficiencia a una velocidad de flujo de 36 mh^{-1} es del 97 %, comparado con otros materiales de electrodo (Ni y Pt) el carbono resultó ser el más eficiente [14]. A concentraciones de mercurio de 25 gL^{-1} en soluciones de sulfuro de sodio se han alcanzado eficiencias de corriente del 90 %, por lo que 1 kWh fue necesario para depositar 0.25 kg de mercurio y a menores concentraciones la eficiencia fue del 10% [15]. Hasta donde se sabe no hay estudios publicados en la literatura que traten sobre la reducción de Hg(II) en medios acuosos básicos de cianuro; sin embargo, hay un trabajo de grado que antecede a este sobre la reducción de Hg(II) en 0.02 M KCN sobre acero inoxidable y grafito [7]. Así, investigar la reducción de Hg(II) en soluciones donde existen otros complejos metálicos de cianuro representa una contribución sobre este tema.

2. OBJETIVOS

2.1. GENERAL

- Reducir selectivamente Hg(II) por electrodeposición, a partir de una solución de cianuro conteniendo otros iones metálicos Fe(II), Cu(I) y Zn(II).

2.2. ESPECÍFICOS

- Identificar por voltamperometría los intervalos de potencial en los cuales ocurren los procesos de reducción de los complejos metálicos de Fe(II), Cu(I), Zn(II) y Hg(II) en una solución de cianuro.
- Estudiar los procesos de reducción por cronoamperometría para determinar el potencial apropiado para realizar el depósito de mercurio.
- Reducir selectivamente mercurio(II) de otros iones metálicos en una celda de tres electrodos aplicando un potencial constante.

3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

3.1. SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) con el sistema de purificación Milli-Q, disolviendo en cada una de las 4 soluciones de estudio $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ (electrolito soporte), KCN necesario para obtener una concentración total 0.03 M de cianuro y las sales metálicas respectivas en las siguientes concentraciones: a) $1 \text{ mM HgCl}_2 + 0.03 \text{ M KCN}$, b) $1.87 \text{ mM CuCN} + 0.013 \text{ M KCN}$, c) $2.8 \text{ mM ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.03 \text{ M KCN}$, d) $0.54 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0.02676 \text{ M KCN}$ y e) $1 \text{ mM HgCl}_2 + 1.87 \text{ mM CuCN} + 2.8 \text{ mM ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.54 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0.02489 \text{ M KCN}$; además, se prepararon las siguientes soluciones f) $0.03 \text{ M KCN} + 0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, g) $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$. El pH en todas las soluciones fue ajustado a 11.0 con KOH y todos los reactivos utilizados fueron de alta pureza.

3.2. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA

Los diagramas termodinámicos de especiación se realizaron con el software Chemical Equilibrium Diagrams© [16], que utiliza el algoritmo reportado por Ericsson en 1979 [17], el cual se basa en la minimización de la energía libre de cada reacción considerada.

3.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Los estudios se realizaron en una celda convencional de tres electrodos conteniendo 65 mL de la solución electrolítica. El oxígeno disuelto en las soluciones fue removido burbujeando durante 40 minutos nitrógeno de alta pureza (grado 5.0), manteniendo una atmósfera de nitrógeno sobre la solución en la celda durante las mediciones para impedir la entrada de oxígeno. Un electrodo de disco de acero inoxidable AISI 316, de 6.15 mm de diámetro (área 29.71 mm^2) se utilizó como electrodo de trabajo; el contraelectrodo fue una barra de grafito de ultra alta pureza (99.9995%, Alfa Aesar) de 6.15 mm de diámetro y 152 mm de longitud, y se utilizó un electrodo de referencia Metrohm Ag/AgCl(3.0 M KCl) ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{NHE}} - 0.210 \text{ V vs NHE}$), el cual se colocó dentro de un capilar de Luggin.

Las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N con el software NOVA 1.10. Los experimentos de voltamperometría fueron realizados a partir del potencial a circuito abierto en dirección negativa, a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . En la cronoamperometría se impusieron diferentes pulsos de potencial, con la solución en reposo y con agitación mecánica usando una barra magnética de 5.7 mm de ancho y 20.4 mm de largo, utilizando como electrodo de trabajo el electrodo de disco o una lámina de acero inoxidable 316 de 12.4 mm de ancho, 76.8 mm de longitud y 1.2 mm de espesor, exponiendo en la solución un área de 153.76 mm^2 .

3.4. PREPARACIÓN Y LIMPIEZA DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

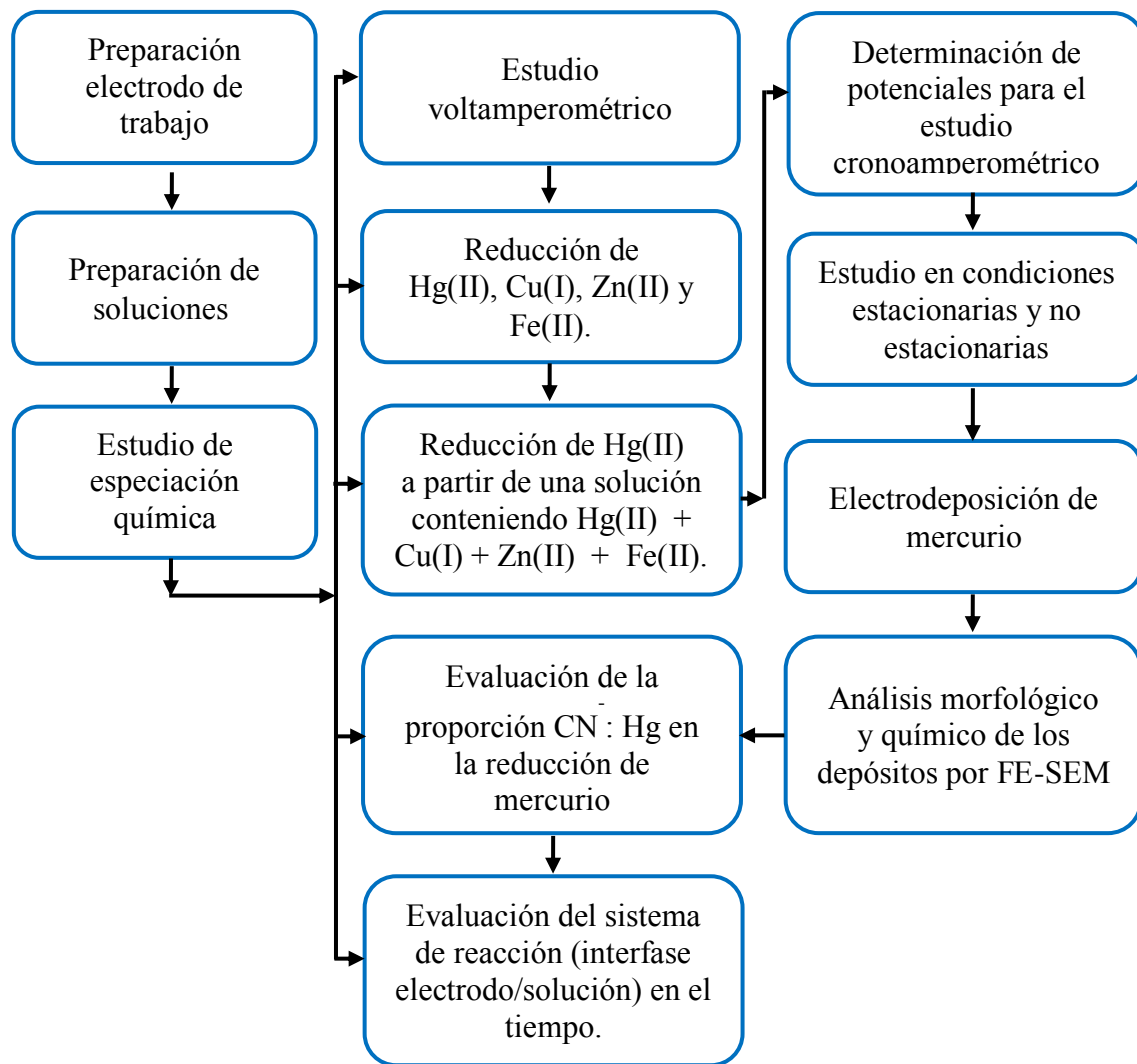
Los estudios electroquímicos fueron realizados en un electrodo de disco soportado en teflón (área 29.71 mm^2) o una lámina de acero inoxidable 316 (área expuesta 153.76 mm^2) el cual fue desbastado usando papel abrasivo de carburo de silicio (Buehler) grado 800, 600 y 400 lubricadas con agua desionizada. Antes de iniciar cada experimento, se realizó un pulido a espejo sobre un paño de piel de durazno (Buehler), usando una suspensión de alúmina ($0.05\mu\text{m}$) preparada con agua desionizada. Para finalizar la limpieza del electrodo, éste fue colocado en un baño de ultrasonido durante 5 minutos en etanol y 5 minutos en acetona para desprender las partículas de alúmina incrustadas en la superficie del acero.

3.5. ELECTRODEPOSICIÓN DE MERCURIO Y CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA

Las micrografías de los depósitos metálicos fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo QUANTA FEG 650 con un voltaje de aceleración de 20 kV, y el análisis químico fue obtenido con un detector de electrones retrodispersados EDS acoplado al microscopio. Los depósitos metálicos fueron crecidos potencioestáticamente sobre una placa rectangular de acero inoxidable, durante 450 s con la solución en reposo y con agitación mecánica a 650 rpm usando una barra magnética, bajo condiciones controladas por difusión determinadas a partir de la voltamperometría. Una vez obtenido el depósito, el electrodo fue lavado con agua desionizada y secado con un flujo de nitrógeno.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la metodología seguida para realizar la investigación.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. ESPECIACIÓN QUÍMICA

Se estudiaron cinco soluciones de cianuro 0.03 M (780.5 ppm), conteniendo las primeras cuatro mercurio(II), cobre(I), zinc(II), hierro(II) y la quinta todos estos iones a pH 11, esta última condición fue impuesta para evitar la formación de ácido cianhídrico. Se decidió trabajar con esta concentración de cianuro, la cual está por debajo de la encontrada típicamente en residuos de la pequeña minería (>1500 ppm), debido a la toxicidad del cianuro en humanos por inhalación [18,19]. Sin embargo, las especies predominantes en las condiciones aquí establecidas (Figura 1) son representativas de las encontradas en los residuos acuosos de la extracción de oro y plata [11]. Según los diagramas de especiación química, a pH 11 todas las especies metálicas se encuentran solubles formando complejos de cianuro; el porcentaje de la especie predominante en cada una de las soluciones estudiadas es mayor al 90 % con excepción del Cu(I) que es ~58 % (Tabla 1). La proporción de la concentración de cianuro total en relación a la concentración total de Hg(II), Cu(I), Zn(II) y Fe(II), es 30.00, 16.04, 10.71 y 55.56, respectivamente.

Figura 1. Diagramas de distribución de especies de a) 1.0 mM Hg(II), b) 1.87 mM Cu(I), c) 2.8 mM Zn(II) y d) 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro.

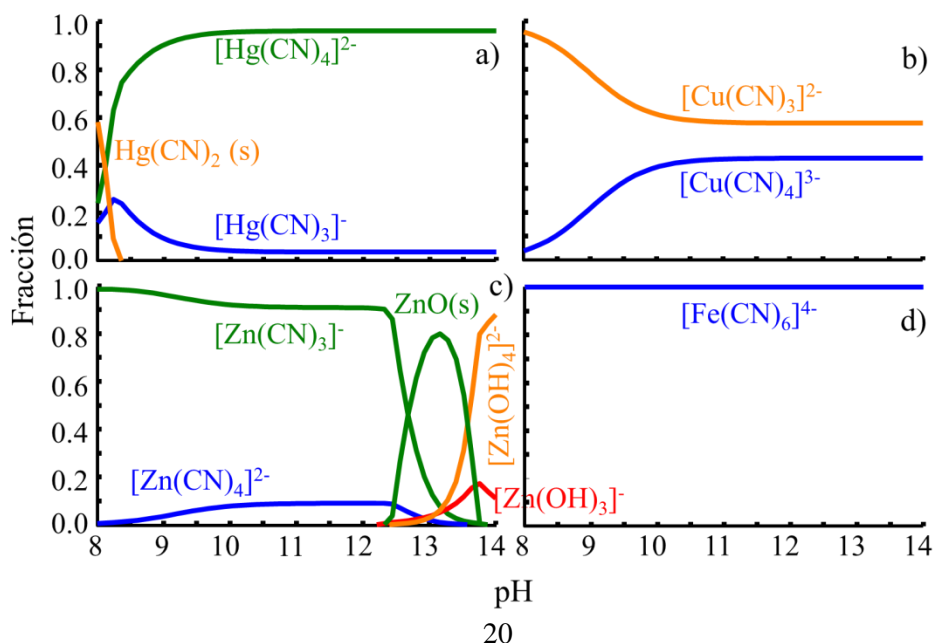


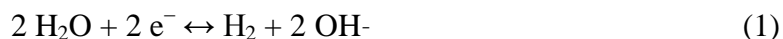
Tabla 1. Concentración de Hg(II), Cu(I), Zn(II) y Fe(II), especies predominantes en cada una de las condiciones de estudio y concentración de cianuro libre.

Catión	concentración (mM)	Especie predominante a pH 11	fracción	Cianuro libre* (mM)
Hg(II)	1.00	[Hg(CN) ₄] ²⁻	0.96	26.05
Cu(I)	1.87	[Cu(CN) ₃] ²⁻	0.58	23.62
Zn(II)	2.80	[Zn(CN) ₃] ⁻	0.91	21.40
Fe(II)	0.54	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1.00	26.76

*Concentración determinada a partir de balances de masa y los diagramas de especiación química.

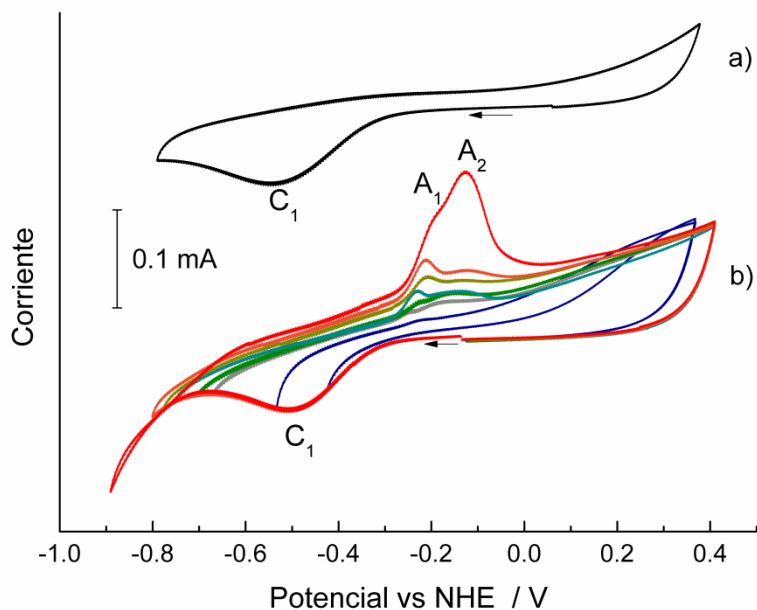
5.2. ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE MERCURIO(II)

Cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa, el comportamiento electroquímico del acero inoxidable en una solución de cianuro sin Hg(II) muestra un pico de reducción C₁ a potenciales cercanos a -0.5 V (Figura 2a), el cual es característico de la reducción de Fe(III) de la capa pasiva del acero inoxidable [20]. En la Figura 2b se presentan los voltamperogramas cíclicos característicos obtenidos en una solución de Hg(II) a diferentes potenciales de inversión negativos, $-0.890 \text{ V} < E_{\lambda} < -0.425 \text{ V}$, manteniendo el límite de potencial positivo en $\sim 0.4 \text{ V}$. En primer lugar se observa el pico C₁ atribuido a la reducción de Fe(III) de la capa pasiva del electrodo, posteriormente se registra un aumento de la corriente atribuido principalmente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés). En el intervalo de potencial donde se presenta la HER, el pH interfacial se hace más básico de acuerdo a la Ec. (1)



Cuando se invierte el potencial en -0.53 V, que corresponde a un valor más negativos que donde se presenta el máximo del pico C₁, se observa un pico incipiente de oxidación en el barrido inverso, y a potenciales de inversión más negativos se observan dos picos de oxidación (A₁ y A₂), los cuales aumentan de magnitud y cambian en proporción entre más

Figura 2. Voltamperogramas registrados a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} sobre un electrodo de acero inoxidable 316 en a) 0.03 M KCN y b) 10^{-3} M Hg(II) en 0.03 M KCN , ambas soluciones acuosas a pH 11 y usando como electrolito soporte $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.



negativo es el potencial de inversión. La formación de los picos A_1 y A_2 en el barrido inverso es característica de la formación de más de una especie química soluble cuando un metal es oxidado [21]. Este comportamiento se debe a que en la interfase la oxidación del metal no está limitada por difusión y una alta concentración de la especie metálica soluble aparece en la interfase, dando lugar a la formación de dos o más especies solubles (complejos metálicos).

En los voltamperogramas de la Figura 2 no se registra ningún pico asociado al proceso de reducción de Hg(II) y este sólo se observa indirectamente en el barrido inverso. Esto se debe a que los procesos de reducción de la capa pasiva del acero y de la HER ocurren simultáneamente con el proceso reducción de Hg(II) , lo que implica que la corriente de este último proceso es menor que la asociada a los otros procesos. A través de la aparición del pico de oxidación del barrido inverso es posible saber que el inicio de la reducción de Hg(II) en las condiciones estudiadas se encuentra en $\sim -0.533 \text{ V}$. Ya que la especie

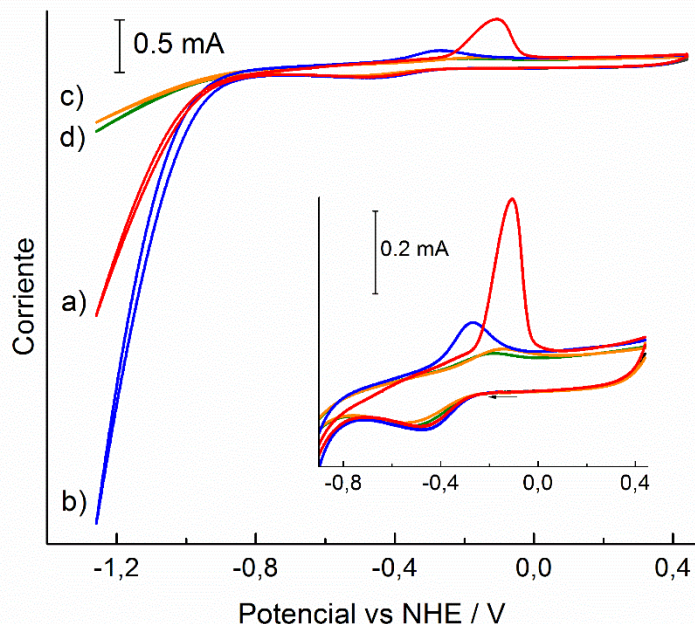
predominante de mercurio es $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, la reacción de reducción puede ser descrita a través de la Ec.(2).



5.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA REDUCCIÓN DE Hg(II), Cu(I), Zn(II) Y Fe(II) EN CIANURO

En la Figura 3 se muestra de manera comparativa el comportamiento electroquímico de Hg(II), Cu(I), Zn(II) y Fe(II) en cianuro en el intervalo de potencial entre -1.258 V y 0.441 V. En el caso de la solución de mercurio (Figura 3a), en el barrido inverso se observa un pico ancho de oxidación que se registra en el intervalo de potencial donde se presentan los picos de oxidación A_1 y A_2 (Figura 2b), indica que estos picos de oxidación coalescen para formar uno solo. En lo que respecta a la solución de Cu(I), el pico de oxidación que se registra en

Figura 3. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} sobre un electrodo de acero inoxidable 316 en a) 1.0 mM Hg(II), b) 1.87 mM Cu(I), c) 2.8 mM Zn(II) y d) 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K_2SO_4 .



el barrido inverso es de menor magnitud y se presenta a potenciales más negativos que en la solución con Hg(II), lo que muestra que se requiere de una mayor energía para reducir al Cu(I) respecto al Hg(II); mientras que en las soluciones con Zn(II) y Fe(II) sólo se observan los picos asociados a los proceso de reducción/oxidación de Fe(III)/Fe(II) de la capa pasiva del acero, por lo que la reducción de ambos complejos metálicos no ocurre en el intervalo de potencial estudiado. De manera indirecta se observa que un depósito metálico fue formado en las soluciones de Cu(I) y Hg(II) durante el barrido directo, ya que la HER es catalizada sobre el cobre y mercurio metálicos [22,23], lo que se observa por el aumento en la pendiente (incremento de la velocidad del proceso) y la magnitud (incremento del producto formado) de la curva de reducción a potenciales más negativos que -0.9 V (Figura 3a,b), en comparación con las curvas de reducción de Zn(II) y Fe(II) que son similares y de menor pendiente y magnitud (Figura 3c,d). Considerando la gran estabilidad del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [24], el orden en que se incrementa el potencial de reducción de los complejos metálicos de cianuro debe ser $\text{Hg(II)} < \text{Cu(I)} < \text{Zn(II)} < \text{Fe(II)}$.

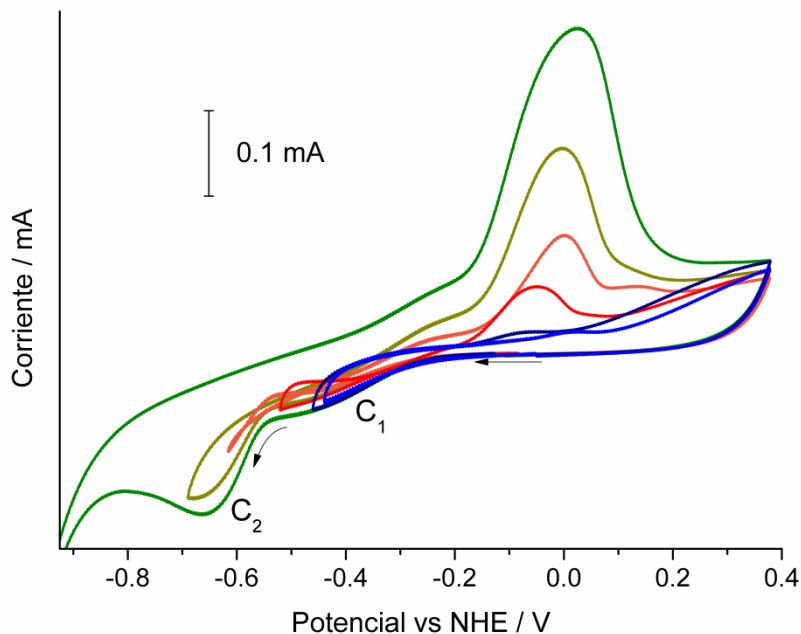
Los resultados de los estudios de potenciales de inversión con las diferentes especies metálicas muestran que la reducción de Hg(II) comienza a registrarse a potenciales menos negativos que para Cu(I), Zn(II) y Fe(II). Esto sugiere que es posible la reducción selectiva de Hg(II); sin embargo, en la literatura se informa que cuando se encuentra más de un complejo metálico en una solución, puede producirse la formación de una aleación metálica sobre el electrodo en lugar de la deposición de un solo metal [25], por esta razón se realizó un estudio en una solución de cianuro conteniendo todos los iones antes mencionados; y también, porque la perspectiva es remover mercurio a partir de residuos acuosos provenientes de la minería, donde los iones Hg(II) no se encuentran solos [11].

5.4. ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE MERCURIO(II) EN PRESENCIA DE OTROS IONES

En la Figura 4 se muestra el estudio de potenciales de inversión en una solución conteniendo 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro. Cuando se inicia el barrido de potencial en dirección negativa se observan dos picos de reducción, el primero C_1 es asociado con la reducción de Fe(III) de la capa pasiva del electrodo, y un segundo pico C_2 que es atribuido a un proceso de reducción de una especie metálica soluble a una insoluble (metal en estado elemental) [26]. Es importante resaltar que el pico C_2 no se registra en ninguno de los voltamperogramas de las especies metálicas estudiadas individualmente (Figura 3). Además, se registra un pico de oxidación ancho a potenciales más positivos que en el caso de la solución conteniendo cianuro y mercurio (Figura 2). Por otra parte, el mínimo potencial para realizar la reducción de la especie metálica soluble es ~ -0.440 V, el cual es aproximadamente 0.1 V menos negativo que el requerido para reducir Hg(II) en la solución donde se tiene sólo cianuro y mercurio; por lo que a pesar que la concentración de cada uno de los iones es la misma, la energía para realizar la reducción metálica es menor en la solución donde todos los iones metálicos coexisten.

Figura 4. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ sobre un electrodo de acero inoxidable 316 en una solución acuosa conteniendo 1.0 mM Hg(II),

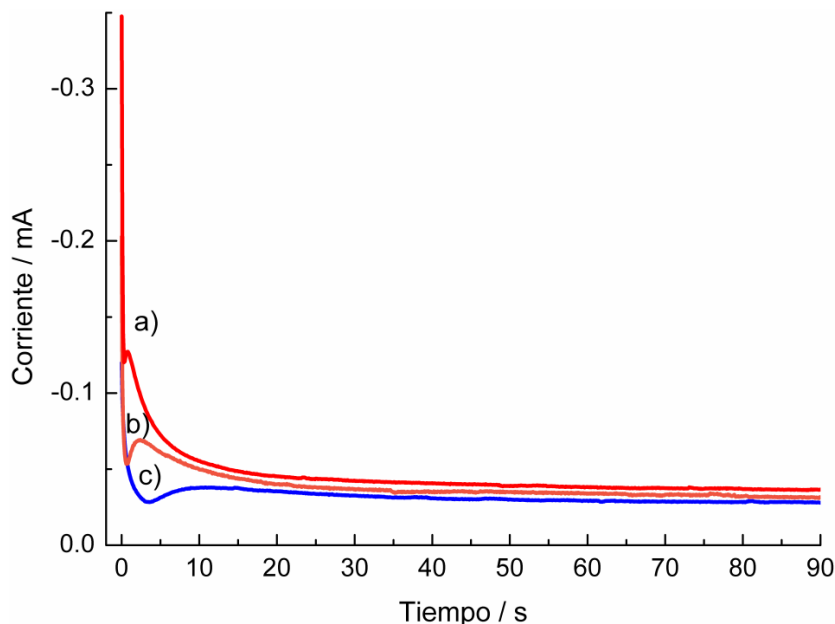
1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K_2SO_4 .



El diferente comportamiento electroquímico entre la solución conteniendo los cuatro iones metálicos y aquellas conteniendo cada uno de los iones por separado puede deberse a dos razones. Por un lado, la reducción simultánea de Hg(II) y otro ion metálico, por ejemplo el cobre, puede formar una amalgama, lo que llevaría a tener un comportamiento electroquímico más complejo (aparición del pico C_2); por otro lado, la presencia de otros iones además del Hg(II) puede ocasionar que la especiación química se modifique y con ello el comportamiento electroquímico. Con la finalidad de investigar con mayor profundidad los procesos de reducción para saber cuál de estas dos situaciones es la que se presenta, se realizaron medidas imponiendo un pulso de potencial constante en -0.480 V, -0.560 V y -0.720 V, los transitorios de corriente obtenidos se muestran en la Figura 5.

Figura 5. Transitorios de corriente registrados imponiendo diferentes pulsos de potencial constantes a) -0.720 V, b) -0.560 V, c) -0.480 V, sobre acero inoxidable 316 a partir de una

solución acuosa conteniendo 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K₂SO₄.



Inicialmente se observa un cambio abrupto de la corriente asociado con la carga de la doble capa, posteriormente hay un incremento de la corriente hasta alcanzar un máximo, lo que indica el incremento del área activa del electrodo debido a la formación y crecimiento de núcleos metálicos (reducción metálica), después del máximo la corriente disminuye como una función de $t^{-1/2}$ debido a que el proceso de reducción está limitado por la difusión lineal semi-infinita de los complejos metálicos hacia el electrodo (ley de Cottrell) [27], finalmente la corriente alcanza un valor constante. Entre más negativo es el potencial de reducción, el máximo de la corriente es mayor debido a que se deposita una mayor cantidad de metal sobre el electrodo. Una vez que se demostró que es posible la reducción metálica sobre el electrodo, se realizó la deposición sobre electrodos con forma rectangular y de mayor tamaño que el electrodo de disco de área circular, esto con el objetivo de observar ex situ la morfología de los depósitos en el microscopio y realizar un análisis químico de los mismos.

En la Figura 6 se muestran los transitorios de corriente obtenidos durante un tiempo de deposición de 450 s, cuando la solución es agitada mecánicamente y cuando se encuentra

en reposo, imponiendo un potencial constante (-0.720 V) en la zona controlada por transferencia de masa determinado a partir de la caracterización voltamperométrica (Figura 4). El rasgo más característico de los transitorios es que la magnitud de la corriente es mayor cuando la solución se agita (Figura 6a), este resultado muestra la importancia de agitar la solución para hacer más compacta la capa de difusión e incrementar la concentración de la especie metálica soluble en la interfase [27], y de esta manera aumentar la cantidad de la especie metálica removida sobre el electrodo. Con el objetivo de conocer la naturaleza química de los depósitos metálicos formados en las condiciones antes mencionadas, la superficie de cada uno de los electrodos fue lavada con agua desionizada y posteriormente observada por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés)

En la Figura 7 se muestran las micrografías de FE-SEM de los depósitos obtenidos a partir de la solución conteniendo Hg(II), Cu(I), Zn(II) y Fe(II) en cianuro. En el caso de los depósitos obtenidos en la solución sin agitar, los núcleos metálicos tienen forma globular, y estos tienen tamaños pequeños y grandes, lo que indica una posible nucleación progresiva [28], además la densidad de los núcleos es alta y homogénea (Figura 7a).

Figura 6. Transitorios de corriente registrados sobre acero inoxidable 316 imponiendo un pulso de potencial constante de -0.720 V , a) con agitación y b) sin agitación, en una solución acuosa conteniendo 1.0 mM Hg(II) , 1.87 mM Cu(I) , 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. Electrolito soporte $0.1\text{ M K}_2\text{SO}_4$.

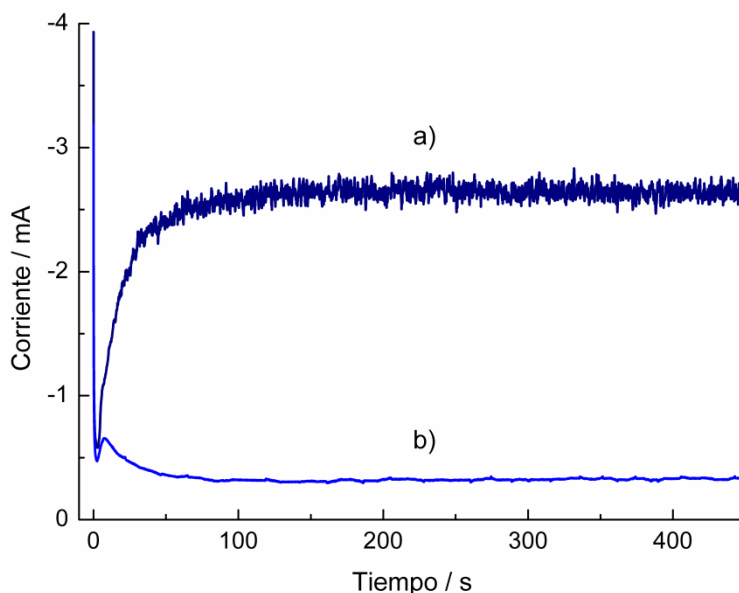
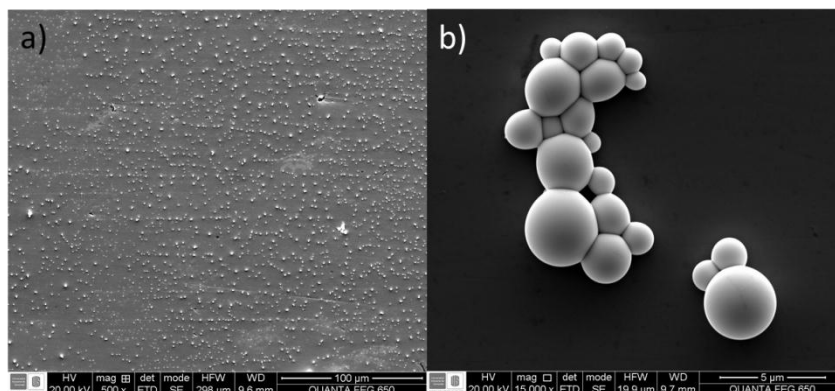


Figura 7. Micrografías de FE-SEM de los depósitos metálicos obtenidos a potencial constante -0.720 V cuando la solución a,b) permanece sin agitar y c,d) es agitada mecánicamente (500x y 15000x) a partir de una solución acuosa conteniendo 1.0 mM Hg(II) , 1.87 mM Cu(I) , 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11. e) Análisis químico representativo de los depósitos realizado por EDS.

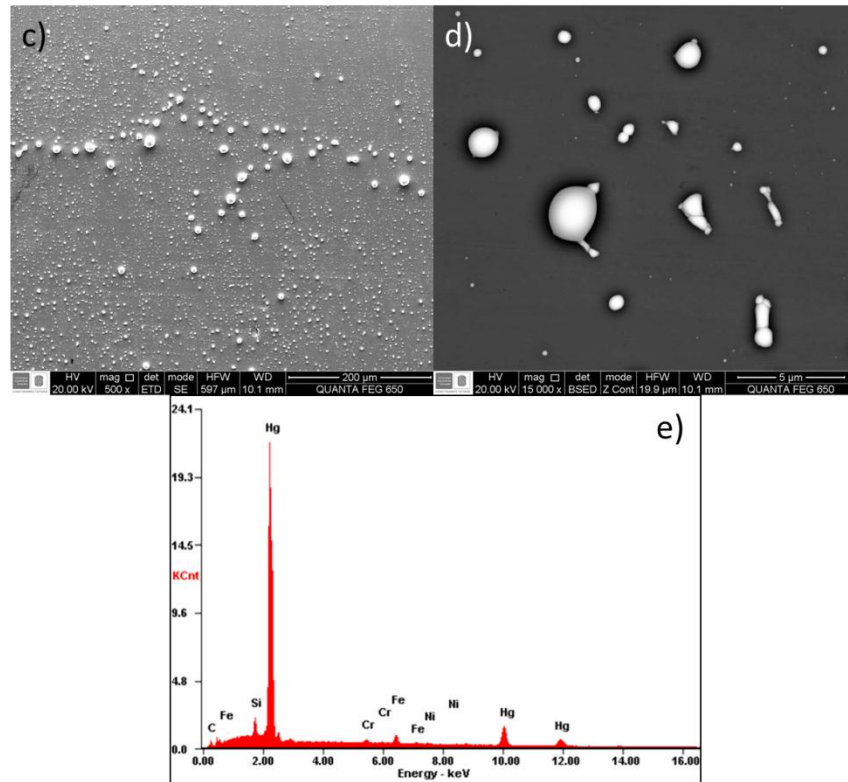




ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE MATERIALES

REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA SELECTIVA DE MERCURIO A PARTIR DE SOLUCIONES
DE CIANURO CONTAMINADAS CON Fe (II), Cu(I), Zn(II) y Hg(II) PARA REMOVER MERCURIO DE RESIDUOS DE LA MINERÍA DE METALES

PRECIOSOS

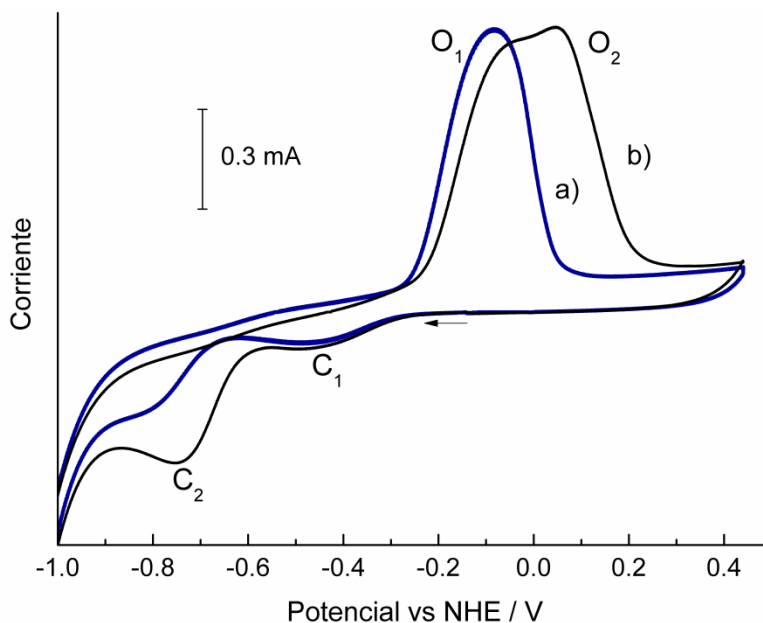


La imagen de electrones retrodispersos muestra que sólo hay dos tipos de fases, las cuales corresponden al electrodo y el depósito metálico (Figura 7b), el análisis por EDS además de confirmar lo anterior, muestra que el material depositado es mercurio (Figura 7e). Por otra parte, el efecto de agitar la solución ocasiona que los núcleos se alarguen, alejándose de la forma esferoidal para dar lugar a formas cilíndricas e irregulares (Figura 7c,d). En la parte superior de la Figura 7c se observa que hay una franja de núcleos de mayor tamaño que el resto del área observada, esto puede deberse a que como el mercurio en su forma elemental es líquido, por efecto de la agitación los núcleos pueden coalescer y formar cúmulos o gotas más grandes. Este resultado es importante porque a mayor escala (macroelectrólisis), el flujo de la solución dentro de la celda es un parámetro importante a considerar, ya que si bien la velocidad de agitación aumenta la remoción de mercurio, una velocidad muy alta puede llevar a que las gotas de mercurio se desprendan cuando los cúmulos alcancen un tamaño crítico, y la fuerza de gravedad sea mayor que la cohesión del mercurio sobre el electrodo. Por lo tanto, se concluye que es posible reducir mercurio selectivamente en presencia de otras especies metálicas disueltas.

5.5. EL EFECTO DE CAMBIAR LA PROPORCIÓN CIANURO/MERCURIO(II) EN LA REDUCCIÓN DE MERCURIO(II)

Los resultado anteriores indican que la disminución del potencial para reducir Hg(II) y la aparición del pico C₂ (Figura 4) en la solución conteniendo todos los iones metálicos se deben a la diferente especiación química que se obtiene cuando se mezclan todos los iones en la solución de cianuro. Para probar lo anterior se realizaron distintas adiciones de Hg(II) en una solución 0.03 M KCN para cambiar la proporción molar CN⁻ : Hg. En la Figura 8 se muestra el comportamiento electroquímico de dos de estas soluciones en el intervalo de potencial entre -1.179 V y 0.441 V, los resultados muestran que disminuyendo la proporción molar CN⁻ : Hg aparece un pico asociado a la reducción de mercurio C₂, y al menos dos picos (O₁ y O₂) asociados a su oxidación. Ciertamente, en el sistema de estudio donde coexisten todos los iones la relación molar CN⁻ : Hg disminuiría al haber otros tipos de iones que compitan por unirse químicamente a los iones cianuro.

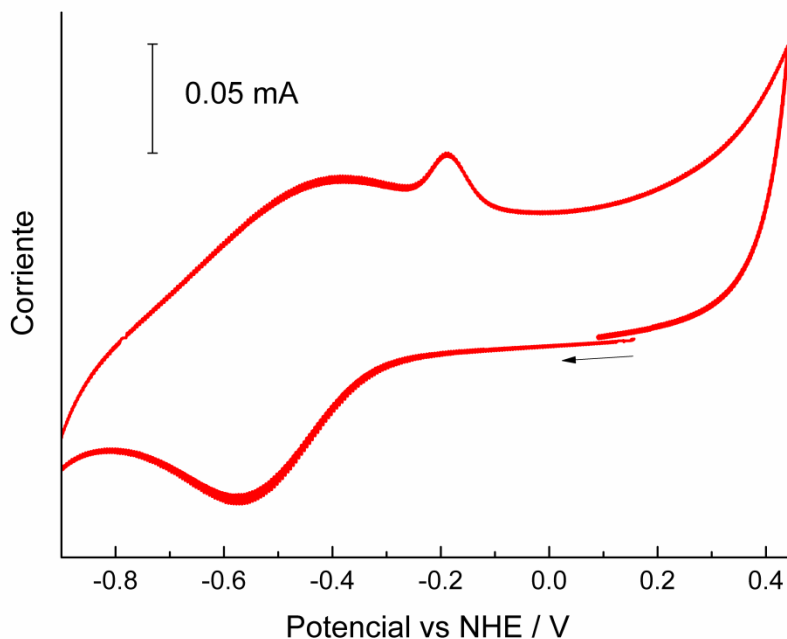
Figura 8. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ sobre un electrodo de acero inoxidable 316 en contacto con una solución a) 2.3 mM Hg(II) y b) 3.5 mM Hg(II) en 0.03 M KCN a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K₂SO₄.



5.6. EFECTO DEL TIEMPO DE INMERSIÓN DEL ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE EN LA REDUCCIÓN DE MERCURIO(II)

Hasta aquí los estudios que se presentan fueron realizados en un periodo de tiempo corto después de haber sumergido el electrodo de acero inoxidable en la correspondiente solución electrolítica; sin embargo, pensando en que el presente estudio sirva para desarrollar un prototipo de reactor electroquímico para usarlo en un proceso en campo, se requiere evaluar la estabilidad y el rendimiento del sistema de reacción (interfase electrodo/electrolito) durante un tiempo prolongado. Con el fin de evaluar este aspecto con estudios de microelectrólisis se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica después de sumergir el electrodo de acero por 3.5 h en cada una de las 4 soluciones de cianuro conteniendo Hg(II), Cu(I), Zn(II) y Fe(II); en el caso de la solución de Hg(II) en la Figura 9 se muestra el voltamperograma característico registrado después del tiempo de inmersión prolongado del electrodo en el intervalo de potencial entre -1.258 V y 0.441 V.

Figura 9. Voltamperograma ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenido después de haber permanecido 3.5 h el electrodo de acero inoxidable 316 en contacto con una solución acuosa 1.0 mM Hg(II) + 0.03 M KCN a pH 11. Electrolito soporte 0.1 M K_2SO_4 .

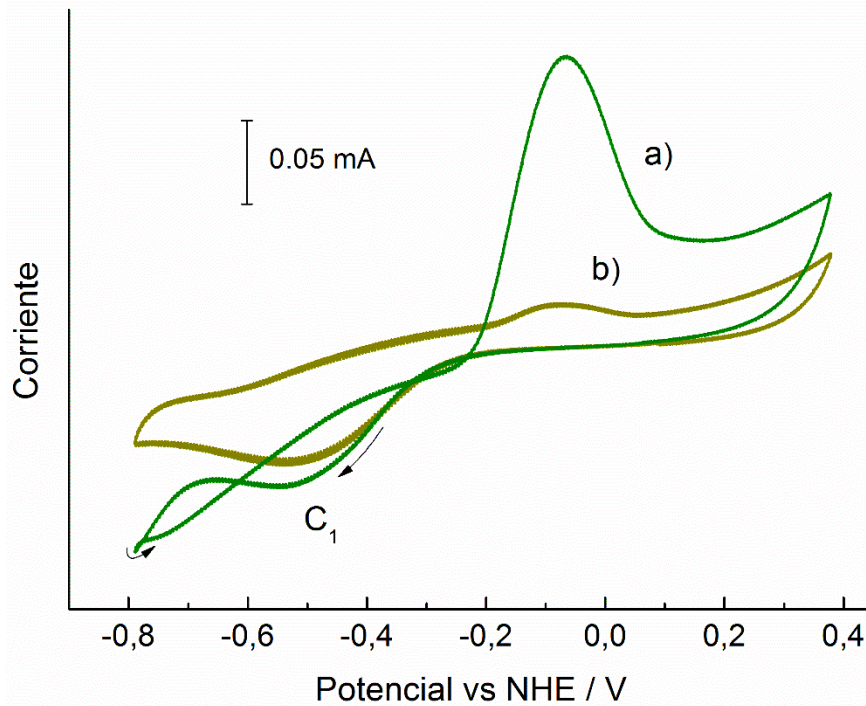


Con fines comparativos, el voltamperograma obtenido después de 3.5 h de inmersión del electrodo (Figura 9), se obtuvo en el mismo intervalo de potencial que cuando la medición se registra después de sumergir el electrodo en la solución electrolítica (Figura 3). Sorprendentemente se encontró que el pico de oxidación del barrido inverso es prácticamente inhibido cuando el electrodo permanece sumergido por un tiempo prolongado (Figura 9), registrando una corriente de pico de tan solo 0.086 mA en comparación con los 0.467 mA que se obtienen inmediatamente después de sumergir el electrodo (Figura 3). Esto implica que la solución electrolítica cambia el estado superficial del electrodo en el tiempo, dificultando la transferencia de carga para poder reducir al mercurio.

Es importante saber qué pasiva el electrodo con la perspectiva de poder encontrar una solución a este inconveniente o al menos saber bajo qué condiciones se puede remover mercurio. La interacción de los iones hidroxilo OH^- o cianuro CN^- con la capa pasiva del acero pueden ser los responsables de la inhibición de la reducción del Hg(II), por lo tanto se realizaron experimentos sumergiendo el electrodo de acero inoxidable recién pulido, por un lado, en una solución conteniendo el electrolito soporte a pH 11, y por otro sumergiendo el electrodo en una solución 0.03 M KCN, ambas a pH 11 durante un tiempo de 3.5 h. Posteriormente, el electrodo es sacado de cada solución y caracterizado en una solución fresca de cianuro conteniendo 1.0 mM Hg(II), 1.87 mM Cu(I), 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro a pH 11.

En la Figura 10a se muestra el voltamperograma cíclico obtenido en una solución fresca de cianuro conteniendo todos los iones, después de sumergido el electrodo por 3.5 horas en la solución conteniendo iones hidroxilo y el electrolito soporte. Se observa el pico C_1 característico de la reducción del Fe(III) de la capa pasiva, mientras que el pico C_2 que se presenta cuando se caracteriza el electrodo inmediatamente después de ser sumergido en la solución electrolítica (Figura 4) es inhibido, si bien en el barrido inverso se observa el pico de oxidación que muestra que la reducción de mercurio ha ocurrido, la cantidad de mercurio reducido es algo menor después de la inmersión prolongada del electrodo en la solución de K_2SO_4 a pH 11 (Figuras 4 y 10a).

Figura 10. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una solución acuosa fresca conteniendo 1.0 mM Hg(II) , 1.87 mM Cu(I) , 2.8 mM Zn(II) y 0.54 mM Fe(II) en 0.03 M de cianuro y $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ (electrolito soporte), después de haber permanecido el electrodo de acero inoxidable 316 durante 3.5 h en contacto con soluciones acuosas a) $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ y b) 0.03 M KCN a pH 11.



Por otra parte, se observa que la reducción de mercurio es prácticamente inhibida (Figura 10b) después de haber permanecido el electrodo de acero en contacto con la solución 0.03 M KCN en el electrolito soporte. A partir de estos resultados puede concluirse que al interactuar los iones hidroxilo y cianuro con el electrodo por un tiempo prolongado inhiben la aparición del pico de reducción, y posiblemente la adsorción de los iones cianuro bloquea la adsorción de los complejos de Hg(II) para que estos sean reducidos [21]. Estos argumentos son reforzados porque la concentración de cianuro libre es mayor en la solución $1 \text{ mM Hg(II)} + 0.03 \text{ M KCN}$ (26.05 mM , Tabla 1) que en la solución donde coexisten todos los iones ($4.47 \pm 0.03 \text{ mM}$), ya que en la primera no se registra un pico asociado al proceso de reducción de Hg(II) (Figura 2), mientras que en la segunda si se presenta un pico de reducción C_2 en -0.65 V (Figura 4).

6. CONCLUSIONES

Se estudió la reducción de cada uno de los cianocomplejos de Hg(II), Cu(I), Zn(II) y Fe(II) de manera individual y mezclados en 0.03 M de cianuro sobre un electrodo de acero inoxidable AISI 316. En el primer caso las especies predominantes son $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_3]^-$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, y se encontró que sólo los dos primeros pueden ser reducidos en las condiciones estudiadas. Al mezclar todos los complejos metálicos antes mencionados y en las mismas concentraciones, la distribución de especies químicas cambia por lo que el potencial para reducir Hg(II) disminuye.

La adsorción de los iones hidroxilo y principalmente de los iones cianuro pasiva el electrodo a tiempos largos de inmersión, inhibiendo la capacidad del electrodo para transferir carga. Así, el que sea posible observar un pico voltamperométrico de reducción de Hg(II) en la solución donde coexisten todos los iones estudiados, se debe a que la concentración de cianuro libre es menor que en la solución de Hg(II) en cianuro.

Por otra parte, se encontró que es posible realizar la reducción selectiva de Hg(II) en condiciones limitadas por difusión y a potenciales menos negativos que la HER, lo que representa una ventaja por tener la posibilidad de reducir Hg(II) en presencia de Cu(I), Zn(II) y Fe(II), sin que se presenten reacciones secundarias que consuman energía y que hagan ineficiente al proceso. Debido a que es posible remover mecánicamente el depósito metálico de mercurio, la reducción de mercurio sobre acero posibilita su recuperación.

Los resultados obtenidos en esta investigación sientan las bases para poder realizar la remoción de mercurio y muestran la factibilidad técnica para desarrollar en un futuro un prototipo de reactor electroquímico, y así contribuir a remediar las aguas provenientes de la minería de metales preciosos que usa cianuro y mercurio.

7. RECOMENDACIONES

Estudiar la reducción de mercurio(II) sobre otros materiales de electrodo para investigar si la pasivación del electrodo en medios de cianuro puede ser evitada.

Estudiar distintas relaciones molares cianuro/ion metálico con la finalidad de encontrar los intervalos de potencial en los que puede depositarse mercurio sin que ocurran reacciones secundarias.

Realizar la reducción macro-electrolítica de mercurio en un electrodo de cilindro rotatorio y cuantificar la remoción de mercurio en la solución por absorción atómica.

Estudiar la posibilidad de realizar el proceso de remoción aplicando una corriente en lugar de un potencial o voltaje.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mercury time to act. A. Kirb, ; I. Rucevska, V. Yemelin, C. Cooke, O. Simonett, V. Novikov, G. Hughes (Eds.) United Nations Environment Programme, UNEP, 2013. p. 17.
- [2] M.M. Veiga, G. Angeloci, M. Hitch, P.C. Velasquez-Lopez, Processing centres in artisanal gold mining. *Journal of Cleaner Production* 64 (2014) 535-544.
- [3] United Nations Environment Programme. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. Division of Technology, Industry and Economics (DTIE) Chemicals Branch, Geneva Switzerland: 2013. p. iii.
- [4] F. Tessele, M. Mirsa, J. Rubio, Removal of Hg, As and Se ions from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation. *Minerals Engineering* 11 (1998) 535-543.
- [5] W.S. Rader, L. Solujic, J.L. Hendrix, Photochemistry of aqueous of dicyanomercure(II) and potassium tetracyanomercurate(II). *Journal of Solar Energy Engineering* 116 (1994) 125-129.
- [6] L.F. Ardila Alvarado, S.N. Fuentes Torres, Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO₂. Trabajo de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [7] J.A. Bustamante, Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito en efluentes de la minería aurífera, Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [8] D. S. Han, M. Orillano, A. Khodary, Y. Duan, B. Batchelor, A. Abdel-Wahab, Reactive iron sulfide (FeS)-supported ultrafiltration for removal of mercury (Hg(II)) from water. *Water Research* 53 (2014) 310-321.

- [9] J. D. Miller, E. Alfaro, M. Misra, J. Lorengo. Mercury control in the cyanidation of gold ores. Pollution Prevention for Process Engineering: Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112. Department of Metallurgical Engineering, University of Nevada Reno, NY 89557. 151-164.
- [10] L. D. Lau, R. Rodriguez, S. Henery, D. Manuel y L. Schwendiman, Photoreduction of Mercuric Salt Solutions at High pH. Environmental Science & Technology 32. (1998) 670-675.
- [11] W.S. Rader, L. Solujic, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix, J.H. Nelson, Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents. Environmental Pollution, 90 (1995) 331-334.
- [12] D. Pletcher, F.C. Walsh, Industrial Electrochemistry: Chapman and Hall, Nueva York, 1990. Nueva York 661 p.
- [13] J.R. Hernández Tapia, J. Vazquez Arenas, I. González, Electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for optimum electrochemical recovery of nickel from plating rinsing effluents. Journal of Hazardous Materials. 15 (2013) 709-716.
- [14] B. Delanghe, S. Tellier, M. Astruc, The carbon-felt flow-through electrode in waste water treatment: The case of mercury (II) electrodeposition. Environmental Technology. 11 (1990) 999-1006.
- [15] J. W. Town, R. F. Link, W. A. Stickney, Precipitation and electrodeposition of mercury in caustic solutions. U. S. Department of the interior Bureau of mines report of investigations 5960. E.U.A, 1962.
- [16] I. Puigdomenech, Chemical Equilibrium Diagrams. Disponible en: <https://sites.google.com/site/chemdiagr/>

- [17] G. Eriksson, An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria. *Analytica Chimica Acta* 112 (1979) 375-383.
- [18] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for cyanid. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997.
- [19] E.J. Calabrese and E.M. Kenyon. *Air Toxics and Risk Assessment*. Lewis Publishers, Chelsea, MI. 1991.
- [20] L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. *Cement & Concrete Composites* 34 (2012) 1075–1081.
- [21] M. Escamilla, A.M. Meléndez, I. González, La influencia de la adsorción del ion cianuro y la disociación química del ion complejo en la electrodeposición de cianocomplejos de plata. En: XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1st Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2008. 11 p.
- [22] Z. Chen, S. Ye, A.R. Wilson, Y-Ch. Ha, B.J. Wiley, Optically transparent hydrogen evolution catalysts made from networks of copper–platinum core–shell nanowires. *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 1461-1467.
- [23] M. Heyrovsky, Research Topic – Catalysis of Hydrogen Evolution on Mercury Electrodes. *Croatica Chemica Acta* 79 (2006) 1-4.
- [24] D.A. Dzombak, R.S. Ghosh, G.M. Wong-Shong, Cyanide in water and soil: chemistry, risk and management. CRC Press y Taylor & Francis, E.U.A.2006.

- [25] J.L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T.W. Chapman, E. Chainet, P. Ozil, Electrodeposition of zinc–cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4742–4751.
- [26] G. Vazquez-Arenas, A.M. Meléndez, I. González, The effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) D473–D481.
- [27] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2^a ed. Wiley, Nueva York, 2000.
- [28] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta* 28 (1983) 879.

BIBLIOGRAFÍA

ARDILA ALVARADO, L.F. FUENTES TORRES, S.N. Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO₂. Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.

BARD, A.J. FAULKNER, L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2^a ed. Wiley, Nueva York, 2000.

BUSTAMANTE, J.A. Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito en efluentes de la minería aurífera, Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.

CHEN, Z. YE, S. WILSON, A.R. HA, Y-Ch. WILEY, B.J. Optically transparent hydrogen evolution catalysts made from networks of copper-platinum core-shell nanowires. Energy & Environmental Science 7 (2014) 1461-1467.

DELANGHE, B. TELLIER, S. ASTRUC, M. The carbon-felt flow-through electrode in waste water treatment: The case of mercury(II) electrodeposition. Environmental Technology. 11 (1990) 999-1006.

DZOMBAK, D.A. GHOSH, R.S. WONG-SHONG, G.M. Cyanide in water and soil: chemistry, risk and management. CRC Press y Taylor & Francis, E.U.A.2006.

ESCAMILLA, M. MELÉNDEZ, A.M. GONZÁLEZ, I. La influencia de la adsorción del ion cianuro y la disociación química del ion complejo en la electrodeposición de cianocomplejos de plata. En: XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1st Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, 2008. 11 p.

FREIRE, L. CATARINO, M.A. GODINHO, M.I. FERREIRA, M.J. FERREIRA, M.G.S. SIMÕES, A.M.P. MONTEMOR, M.F. Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. *Cement & Concrete Composites* 34 (2012) 1075–1081.

HAN, D. S. ORILLANO, M. KHODARY, A. DUAN, Y. BATCHELOR, B. ABDEL-WAHAB, A. Reactive iron sulfide (FeS)-supported ultrafiltration for removal of mercury (Hg(II)) from waste. *Water Research* 53 (2014) 310-321.

HERNÁNDEZ TAPIA, J.R. VAZQUEZ ARENAS, J. GONZÁLEZ, I. Electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for optimum electrochemical recovery of nickel from plating rinsing effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 15 (2013) 709-716.

HEYROVSKY, M. Research Topic – Catalysis of Hydrogen Evolution on Mercury Electrodes. *Croatica Chemica Acta* 79 (2006) 1-4.

LAU, L. D. RODRIGUEZ, R. HENERY, S. MANUEL D. SCHWENDIMAN, L. Photoreduction of Mercuric Salt Solutions at High pH. *Environmental Science & Technology*. 32 (1998) 670-675.

MILLER, J. D. ALFARO, E. MISRA, M. LORENZO, J. Mercury control in the cyanidation of gold ores. *Pollution Prevention for Process Engineering: Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112. Department of Metallurgical Engineering, University of Nevada Reno, NY 89557*. 151-164.

ORTIZ-APARICIO, J.L. MEAS, Y. TREJO, G. ORTEGA, R. CHAPMAN, T.W. CHAINET, E. OZIL, P. Electrodeposition of zinc–cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4742–4751.

PLETCHER, D. WALSH, F.C. Industrial Electrochemistry: Chapman and Hall, Nueva York, 1990. 661 p.

RADER, W.S. SOLUJIC, L. HENDRIX, J.L. Photochemistry of aqueous of dicyanomercuro(II) and potassium tetracyanomercuro(II). Journal of Solar Energy Engineering 116 (1994) 125-129.

RADER, W.S. SOLUJIC, L. MILOSAVLJEVIC, E.B. HENDRIX, J.L. NELSON, J.H. Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents. Environmental Pollution, 90 (1995) 331-334.

SCHARIFKER, B. HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. Electrochimica Acta 28 (1983) 879.

TESSELE, F. MIRSA, M. RUBIO, J. Removal of Hg, As and Se ions from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation. Minerals Engineering 11 (1998) 535-543.

TOWN, J. W. LINK, R. F. STICKNEY, W. A. Precipitation and electrodeposition of mercury in caustic solutions. U. S. Department of the interior Bureau of mines report of investigations 5960. E.U.A, 1962.

VAZQUEZ-ARENAS, G. MELÉNDEZ, A.M. GONZÁLEZ, I. The effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. Journal of The Electrochemical Society 154 (2007) D473–D481.