



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

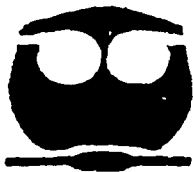
FACULTAD DE QUÍMICA

**“DISEÑO DE UNA CELDA DE ELECTRODO
DE VOLUMEN PARA LA RECUPERACIÓN
ELECTROQUÍMICA DE MERCURIO EN
SOLUCIONES ACUOSAS”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
MAURO ALEJANDRO CRUZ MERCADO**



MÉXICO, D.F.

2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

Presidente **GRACIELA MARTINEZ ORTIZ**
Vocal **JOAN GENESCA LLONGUERAS**
Secretario **FRANCISCO JAVIER GARFIAS VAZQUEZ**
1er. Suplente **CARLOS GONZALEZ RIVERA**
2o. Suplente **PEDRO ROQUERO TEJADA**

Sitio donde se desarrolló el tema:
Laboratorio 222 Edificio E.
Facultad de Química. UNAM

Asesor



Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

Sustentante



Mauro Alejandro Cruz Mercado

A la memoria de mi abuelo Carlos Mercado Gutiérrez

"Spiritus ubi vult spirat"

A mi abue Vange

A mis padres y a mi hermana

A mi familia entera

Gracias por estar siempre a mi lado

A todos mis amigos

Cada momento con ustedes es y será único

A mis estimados maestros, extraordinarios ejemplos en las aulas y en la vida:

Eduardo Marambio

Eduardo Rojo

Octavio Reyes

Bob Johnson

Mariano Pérez

Y a todos los que han participado en este juego existencial para hacerlo evolutivamente más interesante.

Sic transit gloria mundi

"Veni, vidi, vinci"

Agradezco su gran disposición y ayuda en el desarrollo y culminación de este trabajo, a:

Mi asesor de tesis:

Javier Garfias Vázquez

Y:

Toña Dosal

Octavio Reyes

Joan Genesca

Pedro Roquero

Graciela Martínez

INDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO	1
1. El Mercurio	4
1.1. Generalidades	5
1.2. Propiedades	6
1.2.1. Propiedades físicas	6
1.2.2. Propiedades químicas	8
1.3. Fuentes y Materias Primas	8
1.3.1. Depósitos	8
1.3.2. Fuentes secundarias	12
1.4. Producción	12
1.4.1. Tratamiento inicial del mineral	12
1.4.2. Obtención de mercurio metálico	13
1.4.3. Extracción de fuentes secundarias	14
1.5. Usos	16
1.6. Compuestos	17
1.7. Aleaciones	18
1.8. Toxicidad	19
2. Contaminación por Mercurio	23
2.1. Extracción de oro y plata con mercurio. Amalgamación	24
2.2. El mercurio en la contaminación del agua	26
2.3. El ciclo del mercurio	29
2.4. La contaminación por mercurio en el mundo	32
2.4.1. América	32
2.4.1.1. El Amazonas	32
2.4.1.2. México	36
2.4.1.3. Estados Unidos	36
2.4.2. Europa	39
2.4.2.1. Zona Oeste del Mediterráneo	39
2.4.2.2. Croacia	40
2.4.2.3. Sureste del Mar Báltico	40

2.4.2.4.	Italia	41
2.4.2.5.	Portugal	42
2.4.3.	Asia	43
2.4.3.1.	Kazakhstan	43
2.4.3.2.	Japón	44
2.4.4.	África	44
3.	Procesos Electroquímicos para el Tratamiento de Aguas	46
3.1.	Métodos para tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados	47
3.1.1.	Precipitación	47
3.1.2.	Intercambio iónico	48
3.1.3.	Métodos Biológicos	48
3.1.4.	Ósmosis Inversa	49
3.1.5.	Celdas Electroquímicas	49
3.2.	La ingeniería electroquímica en la conservación del ambiente	50
3.3.	Tratamiento de soluciones acuosas	53
3.4.	Remoción de iones metálicos	55
3.5.	Las reacciones electródicas	56
3.6.	Los reactores electroquímicos	58
3.7.	Los electrodos de tres dimensiones	60
4.	Recuperación de Mercurio Vía Electroquímica	62
4.1.	Desarrollo experimental	63
4.1.1.	Análisis por pruebas cualitativas	64
4.1.2.	Análisis por microscopía electrónica de barrido	64
4.1.3.	Análisis por polarografía	66
4.2.	Resultados	71
4.3.	Diseño de un reactor electroquímico poroso percolado pulsado (E3P) para la remoción de mercurio a partir de soluciones acuosas	72
4.3.1.	Consideraciones	72
4.3.2.	Diseño de un reactor electroquímico poroso percolado pulsado (E3P) con lecho fijo radial con geometría cilíndrica	76
5.	Conclusiones	85
BIBLIOGRAFÍA		88

Gnothi seauton
In hoc signo vinces

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El estudio de la remoción de mercurio contenido en aguas con origen industrial ha recibido considerable atención en años recientes ya que el mercurio representa un serio problema al ambiente y a la salud. La contaminación de suelos y de aguas por metales pesados ha encontrado su camino de entrada a través de los efluentes de la industria. En esta categoría la extracción de oro y plata por amalgamación con mercurio representa una de las principales fuentes contaminantes.

En los casos en que se presenta contaminación por mercurio en sistemas acuosos, éste se puede encontrar en forma orgánica, predominantemente metil-mercurio y como ión a partir de sales en su forma inorgánica, aunque también existe en su forma elemental. El conocimiento que se tiene de la transformación, distribución y acumulación del mercurio en ambientes acuáticos ha crecido significativamente en años recientes dados los avances en técnicas analíticas para la detección de las especies de mercurio. El mejoramiento de las técnicas analíticas ha renovado el interés en la investigación ambiental sobre el mercurio, presionado también por los altos niveles del mismo encontrados en muchos cuerpos de agua alrededor del mundo.

El incremento de la contaminación por mercurio en muchos países, ocasionada por la industria de la extracción de oro y plata, ha hecho necesario renovar el conocimiento y reevaluar los datos existentes acerca de la química del mercurio. Como resultados relevantes al respecto, se tienen estudios recientes que han demostrado que los niveles de mercurio previamente reportados en los cuerpos de agua marinos y de agua fresca son en realidad menores en algunos casos, pero aún dañinos.

El uso de mercurio elemental (Hg^0) para la recuperación de oro y plata y las emisiones en la extracción de su mena o cinabrio (sulfuro de mercurio), son preocupantes. Esto es porque el mercurio es altamente tóxico y se acumula en los seres vivos como metilmercurio (CH_3Hg), el cual provoca daños al sistema nervioso central de los seres humanos. Existen muchas rutas que llevan a la contaminación por mercurio, reflejando la complejidad de la química de este elemento en el ambiente.

Uno de los compromisos del ingeniero químico del nuevo milenio es encontrar medios para atenuar y disminuir los niveles de contaminación en todas las esferas que conforman nuestro planeta. Es primordial conservar la hidrosfera porque representa la base para la vida, de manera que mantener limpios los cuerpos de agua y recuperar los que han sido afectados por descargas y acumulación de contaminantes es una tarea urgente. Los metales pesados son ampliamente usados en la industria y el interés por recuperarlos es uno de los objetivos centrales de la ingeniería electroquímica. Esta disciplina es fuente de aportaciones importantes en materia ambiental ya que prácticamente no afecta al medio cuando opera un proceso, sólo requiere energía eléctrica para funcionar y puede operar en forma automatizada.

En nuestro país las actividades de extracción de oro y plata datan de la época de la Colonia, cuando se requerían grandes cantidades de metales preciosos para enviar al viejo continente. El mercurio que se usó para obtener dichos metales pasó del proceso de extracción al ambiente, provocando problemas serios de contaminación en estados como Zacatecas.

El propósito del presente trabajo de tesis es el siguiente:

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es proponer un diseño de celda de electrodo de volumen para la remoción de iones mercurio a partir de aguas contaminadas con dicho metal. Se considera que el ión Hg^{2+} , por estar presente con otras especies, se depositará como amalgama en el electrodo. Este trabajo es la primera etapa de una alternativa electroquímica para contribuir a resolver el mencionado problema ambiental.

Las etapas subsecuentes del proyecto contemplan la aplicación de un proceso donde se utilizará un reactor electroquímico para depositar los iones Hg^{2+} existentes en un cuerpo de agua contaminado, recuperando así mercurio metálico y probablemente otras especies dañinas.

CAPÍTULO 1
EL MERCURIO

1 EL MERCURIO

1.1 Generalidades

A continuación se presentan los aspectos generales del mercurio, los cuales fueron tomados de diversos libros en la literatura (Chang, 1994. Enciclopedia Larousse, 1980. Ullman, 1989) y algunos sitios de internet (www.infopiease.com, www.oldmogatown.com.au).

El Mercurio, nombrado así por el dios romano Mercurio, es un elemento químico metálico. Lo mencionan Aristóteles y Teofrastos como "plata líquida" y Dioscórides lo llama "agua de plata" o "hidrargiros", la cual llama Plinio "argentum vivum" (plata viva), pero sobre todo "hydrargirum" o "plata líquida", que es el origen de su símbolo Hg.

En lo que respecta a su uso a través de la historia, el mercurio se encuentra ya citado en las obras de Plinio y Teofrasto. Fue empleado por los griegos para obtener aleaciones en la época de la guerra del Peloponeso. Los fenicios lo utilizaban (siglo VII antes de J.C.) en la purificación y obtención del oro. Sucesivamente, cartagineses, romanos, visigodos y musulmanes explotaron las minas existentes en España, era conocido también por chinos, hindúes y egipcios. Fue usado como medicina por Paracelso. Según los alquimistas de la Edad Media, era el elemento fundamental de todos los metales, por lo cual se le daba una importancia trascendental. Y posteriormente, a partir del siglo XV los tintoreros europeos usaron este metal en la elaboración del bermellón.

Sin embargo, el uso de este metal tomó gran importancia hasta el siglo XVI cuando su utilización en la producción de plata americana (amalgama) provocó un gran aumento de su demanda. Entonces se inició la explotación intensiva de todos los yacimientos de mercurio conocidos, especialmente los de Almadén (España) y los de Huancavélica (Perú) e Idrija (Eslovenia); este último descubierto en el siglo XV. En 1556, Georges Bauer, reportó cinco métodos diferentes para la extracción de mercurio de sus minerales. Se dio cuenta de que los vapores de mercurio son más pesados que el aire y que podían por lo tanto ser convenientemente atrapados por condensación. Con el descenso de la producción de la plata americana disminuyó la importancia del mercurio.

El mercurio fue reconocido como un elemento por Antoine Laurent Lavoisier, hacia fines del siglo XVIII. En España e Italia se ejercieron monopolios del mercurio desde el siglo XIX, sin embargo en el siglo XX se constituyeron en un cártel que controló el mercado mundial. El consumo reciente de mercurio ha sido controlado por Estados Unidos, a través de la reexportación que realiza Gran Bretaña, determinando así la producción italiana, española y mexicana. El descubrimiento en 1938 de 1 kg del metal en las costas orientales de Grecia indica que el mercurio fue usado en la extracción de oro en fechas remotas.

Los minerales de mercurio se encuentran en 17 entidades federativas de nuestro país, en particular las de la zona noroeste y centro-este, ubicándose los principales yacimientos en los Estados de: San Luis Potosí, Zacatecas, Querétaro, Guanajuato y Guerrero. La baja del precio del mercurio y de su producción en el mundo por las restricciones ecológicas se ha visto reflejada en la disminución de la producción de mercurio en México. Desde 1995, no se ha reportado extracción de mercurio de las minas. La producción secundaria de mercurio ha persistido, éste se recupera como subproducto en la extracción de plata y oro a partir de jales mineros en estados como el de Zacatecas.

1.2 Propiedades

1.2.1 Propiedades Físicas

El mercurio es el único metal que existe como líquido a temperatura ambiente. El metal puro tiene una apariencia brillante, color blanco plateado. El mercurio se encuentra debajo del Cadmio en el grupo II B de la tabla periódica. Es relativamente estable en aire seco, pero en aire húmedo lentamente se forma una capa gris de óxido. El mercurio tiene también una alta tensión superficial. Sus vapores son muy tóxicos.

Número atómico	80
Peso Atómico	200.59
Punto de Fusión	-38.89 °C
Punto de Ebullición (a 101.3 kPa)	357.3 °C

Densidad (a 0 °C)	13.5956 g/cm ³
Capacidad calorífica específica (Cp) (a 0°C)	0.1397 J/g K
Calor de Fusión	11.807 J/g
Calor de Evaporación (a 357.3°C)	59.453 kJ/mol
Conductividad Térmica (a 17 °C)	0.082 W/cm K
Coefficiente de Expansión Térmica β (0-100 °C)	$1.826 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Conductividad Eléctrica (a 0°C)	$1.063 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\Omega \text{ mm}^2$
Estructura Cristalina	Romboédrica
Viscosidad (a 0°C)	1.685 mPa s
Tensión Superficial	$480.3 \cdot 10^{-5} \text{ N/cm}$
Temperatura Crítica T_{crit}	1450 °C
Presión Crítica P_{crit}	105.5 Mpa
Densidad Crítica	5 g/cm ³
Número de Evaporación (a 25°C)	0.085 mg/K cm ²

El mercurio tiene una presión de vapor relativamente alta, inclusive a temperatura ambiente. La dependencia de la densidad respecto a la temperatura oscila entre 13.6902 g/cm³, a -38.89 °C, y 12.7640 g/cm³, a 350 °C. El vapor de mercurio es excitado a un estado de luminiscencia mediante una descarga eléctrica (aplicación para las lámparas de vapor de mercurio). La radiación ultravioleta es liberada primariamente y puede ser usada para comenzar y promover reacciones químicas.

La tensión superficial del mercurio es cerca de 6 veces mayor que la del agua. La viscosidad dinámica del mercurio es del mismo orden de magnitud que la de dicho líquido. Algunos otros metales como el oro, plata y zinc, se disuelven rápidamente en mercurio para formar amalgamas. La solubilidad del mercurio en agua es fuertemente dependiente de la temperatura. La solubilidad del mercurio a diferentes temperaturas es:

TEMPERATURA (°C)	SOLUBILIDAD ($\mu\text{g/L}$)
25	60
50	250
90	1100

1.2.2 Propiedades Químicas

El mercurio existe en estados de oxidación 0, +1 y +2. El mercurio monovalente es encontrado únicamente en enlaces Hg-Hg. La especie metálica se disuelve en ácido nítrico, agua regia, ácido clorhídrico tibio concentrado y ácido sulfúrico. Es poco soluble en HCl diluido, HBr, y HI así como en ácido sulfúrico frío. La mayoría de sus compuestos químicos tienen densidades de 5-9 g/cm³. El óxido mercuríco (HgO) se descompone a 400-500 °C. Este efecto es utilizado en la extracción de mercurio a partir de óxidos. El mercurio forma compuestos monovalentes y divalentes con los halógenos: flúor, cloro, bromo, y yodo. También forma compuestos monovalentes y divalentes con azufre.

1.3 Fuentes y Materias Primas

1.3.1 Depósitos

El Mercurio existe en la naturaleza no combinado en una cantidad limitada y ocupa el lugar 67 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Se encuentra en estado puro o combinado con plata en pequeñas cantidades, pero es más frecuente encontrarlo en forma de sulfuro, el mineral llamado cinabrio. El mercurio natural proviene de la desgasificación de la corteza terrestre a través de los gases volcánicos, estimándose que alcanza niveles de 25,000 a 125,000 toneladas anuales, así como de la evaporación de los océanos. Existen grandes yacimientos en zonas de actividad volcánica como son el Cinturón de Fuego del Pacífico (que abraza las costas americanas y asiáticas del Pacífico), el Arco Mediterráneo-Himalaya y la Cordillera Mesoatlántica.

La distribución continental de los depósitos en orden decreciente de producción de este elemento es la siguiente:

Europa: Rusia, España, Italia, Yugoslavia y Turquía.

América: Estados Unidos, México, Chile, Colombia y Perú

Asia: China, Japón y Filipinas.

Las principales reservas de mercurio se encuentran en España. La producción mundial de este metal se mantuvo alrededor de las 2500 toneladas anuales. En cuanto a su

comportamiento, la producción mundial de mercurio se incrementó desde hace aproximadamente sesenta años, hasta alcanzar su máximo en el año de 1991 con 10,488 toneladas, esta cantidad fue disminuyendo en los siguientes años al igual que su precio.

Todos los yacimientos conocidos de mercurio son de bajo nivel, ya que el contenido promedio es de aproximadamente 1%. Dado que los yacimientos de mercurio están localizados cerca de la superficie, la profundidad de los yacimientos es de aproximadamente 800 m cuando mucho. La mayor parte de la producción de mercurio ha sido siempre producida en Europa, algunos de los yacimientos más importantes en las últimas décadas están en los territorios de la antigua Unión Soviética, España, China, Argelia, Turquía y Estados Unidos. Estos sitios aportan el 90% de la producción minera mundial.

España. Los depósitos de Almadén han sido explotados por más de 2000 años. Los depósitos son de roca sedimentaria porosa que contienen sulfuro de mercurio (cinabrio). Otra fuente de mercurio se encuentra en un estrecho de 20 km en el valle del río Valdeazogues. El mineral es extraído de varias minas (San Pedro y San Diego, San Francisco, San Nicolás). El estrato más rico contiene entre 12 y 14% de mercurio a una profundidad de 170-200 m. La extracción se lleva a cabo actualmente a una profundidad de 500m; 1 tonelada de mineral rinde alrededor de una caja ("flask") de mercurio (1 caja = 34.473 kg de mercurio), que corresponde a un 3.5% de mercurio contenido en la mena. Desde 1499, año en que comienzan los registros de producción hasta fechas recientes, cerca de 300,000 ton de mercurio fueron extraídas. En 1988 Almadén produjo aproximadamente 1380 ton de mercurio. El material extraído contiene una cantidad promedio de mercurio de 5% .

Italia. Un cinturón de unos 25 km de ancho por 50 km de largo, que corre de Monte Amiata hasta la costa de la Toscana en el sur contiene muchas minas cerradas así como otras tantas en operación. Aún cuando estos depósitos fueron explotados por los etruscos, no fueron intensamente trabajados por los romanos, dada la producción de las minas de Almadén. La mina italiana de Siele recomenzó operaciones en 1846 y la mina de Abadía San Salvatore, la más grande, en 1898, a la fecha están aparentemente cerradas.

El mercurio se encuentra como cinabrio y en otros varios minerales hallados en sedimentos de las minas anteriores. Algunos minerales contienen un promedio de 0.2-0.8% de mercurio. La extracción de mercurio en la zona de Monte Amiata, tuvo como capacidad de producción latente más de 2000 ton/año, sin embargo, no se ha extraído mercurio desde 1983.

Yugoslavia. Los depósitos de mercurio que poseen el tercer lugar en tamaño en Europa están situados en Idrija en Eslovenia, a unos 40 km al oeste de Ljubljana. Estos depósitos fueron explotados desde 1497. Las minas fueron de propiedad austriaca de 1580 a 1918, entonces pasaron a manos italianas y finalmente fueron regresadas a Yugoslavia después de la Segunda Guerra Mundial.

La tectónica de la región es complicada. Los minerales (marga y pizarra) están recubiertos con cinabrio y mercurio nativo y se hallan formando mezclas con otros como piritas, yeso, etc. La mena contiene aproximadamente 0.5% de mercurio. Idrija tiene una capacidad de alrededor de 6000 ton/año. Cerca de unas 60 ton de mercurio fueron extraídas en 1986. Otros depósitos se encuentran localizados en Maskara en Croacia, Berg Avala al sur de Beograd en Serbia, Neumarkt en Karavanken y Montenegro.

Argelia. Este país llegó a ser después de España el segundo productor más grande en la zona, en 1986 con cerca de 690 ton de mercurio producido.

Alemania. En 1936 se llevaron a cabo trabajos de extracción en la localidad de Lansberg cerca de Obermoschel en el norte del país (Pfalz), que fueron cerrados en 1942 porque el mineral extraído tenía muy bajo contenido de mercurio, únicamente un 0.1%, por lo tanto era de interés económico nulo.

República Checa. Existen tres depósitos importantes: en Kotrbachy. Se encuentra cinabrio en el suroeste en Gelnica en un yacimiento con un contenido de 0.25% de mercurio. La producción más antigua en Mernik y Vranov cesó en 1937.

Turquía. La producción en este país llegó a ser de 220 ton de mercurio anualmente por concepto de extracción. Existen dos minas principales : Izmir-Ödemis-Haliköy (donde el mineral contiene 0.25% de mercurio), Konya-Ladik, y Konya-Sizma (el mineral contiene

0.23% de mercurio). Estos depósitos poseen aprox. 40% de las reservas totales de mercurio de Turquía.

Territorios de la Ex-Unión Soviética. Los depósitos más importantes en estos territorios se hallan en Nikotovka en Ucrania. Se alcanzó por año una producción de alrededor de 400 ton de mercurio de antimonita que contiene 0.4% de mercurio. Los depósitos de cinabrio se descubrieron en épocas relativamente recientes en Crimea, existen otros depósitos en el Norte del Cáucaso, en los Urales, las Montañas Altai y en Turkestan y Dagestan.

China. China tiene depósitos importantes en las provincias de Yunnan, Hunan y Kweitschan. Las minas de Wanschantschang y Patschai son bien conocidas. La producción minera fue de aproximadamente 760 ton en 1987.

Estados Unidos. El número de minas en los Estados Unidos ha disminuido considerablemente en los últimos 30 años. Considerando que 149 minas operaban en 1965, sólo 3 continuaron trabajando hasta 1981. Las principales regiones mineras son California y Nevada. El contenido promedio del mineral es de 0.3-0.5%. La producción en 1986 fue de aprox. 400 ton y continuó descendiendo.

México. Se conocen 200 depósitos de mercurio en 20 estados. Los yacimientos más importantes están en las provincias de Zacatecas, Guerrero, Durango, Chihuahua, Guanajuato, San Luis Potosí, Aguascalientes y Querétaro, la producción total nacional de mercurio promedió en su mejor momento niveles de 500 ton/año.

Sudamérica. Sudamérica tiene una importancia menor como productor de mercurio. Chile ocupa el primer lugar entre los países productores de mercurio. La mina de Santa Bárbara en Huancavelica en Perú se ha agotado, aunque proveyó cantidades substanciales de mercurio en los siglos 17 y 18; unas 50,000 ton fueron usadas para la extracción de metales preciosos. Pequeñas cantidades de mercurio se extraen de Venezuela y Bolivia.

Las actividades mineras y la explotación de recursos están, como sucede con los metales, sujetas a los precios del mercado. Los bajos ingresos que se obtuvieron en los últimos años provocaron el cierre de varias minas, que dieron como resultado una disminución en

el número de plantas, pero cada una de las que permaneció tuvo un incremento de producción.

1.3.2 Fuentes Secundarias

Así como las fuentes primarias, los desechos industriales con mercurio también contribuyen a su producción.

La mayoría de las plantas usadas en el proceso de cloro-álcali, emplearon por mucho tiempo cátodos de mercurio líquido, teniéndose residuos con cantidades del 10% de mercurio o mayores. Adicionalmente, las baterías de mercurio, los tubos fluorescentes de mercurio, los interruptores eléctricos, la ruptura de termómetros se consideran fuentes de mercurio.

Aunque la producción global de mercurio ha disminuido en los últimos 20 años, existen varios usos potenciales y fuentes secundarias para un futuro, debido a las propiedades únicas de este metal.

1.4 Producción

1.4.1 Tratamiento inicial del mineral

La obtención del mercurio y toda su metalurgia está basada principalmente en su alta volatilidad, dado su punto de fusión, además de la inestabilidad de su óxido, que se descompone en mercurio y oxígeno a partir de los 400°C. El sulfuro de mercurio o cinabrio, se somete a tostación en contacto con el aire, produciéndose la reacción de donde se obtienen en estado gaseoso mercurio y anhídrido sulfuroso, de aquí el mercurio es separado por destilación. Los minerales ricos en mercurio son descompuestos por el hierro o la cal, de donde se obtiene mercurio en estado gaseoso y es igualmente separado por destilación. Los equipos se encuentran cerrados herméticamente para evitar pérdidas o fugas de mercurio. El metal es usualmente purificado por destilación continua al vacío.

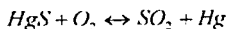
En la producción de mercurio es deseable una preconcentración preliminar, especialmente para minerales con contenido bajo. Esto se logra generalmente en la mina mediante una clasificación preliminar: dada la fragilidad del cinabrio el mineral se rompe fácilmente, por lo que se procura que la cantidad de sulfuro de mercurio en el mineral vaya aumentando. Otro método de concentración para incrementar el contenido de mercurio se logra con una etapa de flotación. La separación de las fracciones de antimonio y arsénico son particularmente importantes, y los minerales se obtienen en tamaños de granos de unos 0.075 mm (malla 200) en el caso del antimonio y de 0.5 mm (malla 25) en el caso del arsénico. Pasada esta etapa se adicionan, nitrato de plomo (II), butil-xantato y aceite de pino a la primera etapa de flotación. La flotación se lleva a cabo a un pH de 7.1. Después de la purificación el mercurio es separado selectivamente por flotación y un concentrado de aproximadamente 50% de antimonio es obtenido. El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) se añade como reactivo. El concentrado final tiene un contenido de mercurio de aproximadamente 70%. Otra manera de concentrar mercurio por flotación es añadiendo oleato de potasio como colector.

Solamente es necesario un molido burdo preliminar para obtener partículas de alrededor de 50 mm para el mineral con altas concentraciones de sulfuro de mercurio. Durante las etapas posteriores de tratamiento térmico, las partículas de mineral revientan por la alta presión de vapor con lo que se obtiene una trituración.

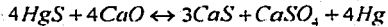
1.4.2 Obtención de mercurio metálico

La materia prima más importante para la extracción de mercurio es el sulfuro de mercurio (cinabrio), el cual no es altamente tóxico y puede ser almacenado y transportado prácticamente sin ningún problema.

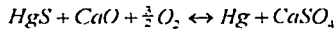
El mineral bruto es procesado en hornos o equipos similares calentados directa o indirectamente. La reacción con oxígeno comienza a 300 °C, de acuerdo a la reacción:



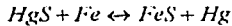
Se puede agregar cal viva para obtener el sulfuro en forma sólida. La reacción global en ausencia de oxígeno es:



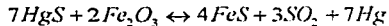
En presencia de oxígeno, la reacción es:



La adición de limadura de hierro metálico propicia la siguiente reacción:



En lugar de hierro metálico, los óxidos de hierro pueden también ser usados:



El procesamiento del mineral con contenido de sulfuro de mercurio es de carácter metalúrgico. Se tienen para este fin hornos calentados directa e indirectamente. Esto es importante porque existe una formación de "stupp", palabra austriaca para designar una especie de polvo con mercurio. Debido a la presencia de aire para que se de la combustión en el horno, los hornos calentados directamente generalmente producen más polvo que los calentados indirectamente. El mercurio en forma de vapor se condensa en cierta cantidad en las partículas de polvo, que funcionan como núcleos de condensación.

Otra diferencia entre los hornos calentados directa e indirectamente es que el vapor de mercurio en los hornos calentados indirectamente se encuentra más concentrado porque no se diluye en los gases de combustión.

1.4.3 Extracción de Fuentes Secundarias

Existe también la denominada producción secundaria del mercurio, que consiste en el reciclado, recuperación y reprocesamiento industrial del metal. Se estima que esta producción llegó a ser un 40% de la producción primaria en 1997. Sin embargo, el reciclado de mercurio es poco económico dado que la cantidad hallada en la chatarra es

mínima, la excepción son las baterías de óxido de mercurio, que contienen algo más significativo.

Dada la toxicidad relativamente alta del mercurio metálico y algunos de sus compuestos, los productos usados y gastados deben ser reprocesados en gran cantidad. El almacenamiento de los residuos susceptibles a escurrirse es complicada y cara, está regida por la capacidad de almacenamiento limitada del lugar, generalmente son minas cerradas. Los fluidos activos de mercurio provenientes de la concentración de efluentes de la electrólisis del proceso cloro-álcali constituye la mayor proporción de residuos de mercurio que deben ser reprocesados.

Adicionalmente, el procesamiento de los bulbos fluorescentes, que contienen alrededor de 15 a 50 mg de mercurio metálico por lámpara, se ha ido convirtiendo en una fuente importante de residuos. Varias plantas que tratan específicamente con el confinamiento de este tipo de lámparas existen ya en Alemania.

El contenido de mercurio en las baterías de dióxido de zinc y manganeso se ha reducido considerablemente en los últimos años (la adición de mercurio inhibe la formación de gas por el zinc). Además de las baterías de dióxido de zinc-manganeso, las baterías de óxido de zinc-mercurio(II) contienen cerca de 30% de mercurio. El mercurio en concentraciones de aproximadamente 1% se encuentra también en baterías de óxido de zinc-plata(II) y zinc-oxígeno. Un problema particular en el reprocesamiento de baterías es la clasificación y separación de sus diversos tipos, que son identificados inadecuadamente y en algunos casos, tienen las mismas dimensiones para diferentes sistemas electroquímicos. Los procesos de tratamiento conocidos provienen de Japón, Alemania, y otros países, los cuales, pueden remover mercurio por tratamiento en hornos rotatorios o en cámaras de destilación. Los tipos individuales de baterías no tienen que ser separados previamente y se puede procesar una mezcla de baterías.

Como las baterías también pueden incluir una gran cantidad de plástico, los gases de desecho deben ser tratados y quemados si es necesario. Como una proporción de las baterías usadas terminan en desechos domésticos, se pueden encontrar altas concentraciones de mercurio en gases de desecho de la combustión de desechos domésticos.

Las antiguas tintas con mercurio son otra fuente de residuos. El mercurio contenido en gases es otra fuente y puede ser precipitado en forma eficiente por adsorción sobre carbón activado o sustancias similares, el carbón con mercurio proveniente de la purificación de gases de desecho requiere a su vez reprocesamiento.

El residuo de mercurio-selenio formado en el proceso primario de fundición de minerales sulfurosos con mercurio requieren reprocesamiento especial. Esta sustancia, la cual existe como una suspensión, ha sido reprocesada en un horno donde la fracción de mercurio es evaporada. Otra compañía convierte el residuo a mercurio metálico en un horno rotatorio añadiendo cal viva, quedando detrás un residuo relativamente inerte.

Un reprocesamiento hidrometalúrgico ha sido investigado en una escala piloto como proyecto de investigación. El mercurio es extraído en forma de óxido y sulfuro de mercurio (II) y puede ser añadido al proceso de extracción convencional. El método no parece ser económicamente viable dado el uso de reactivos relativamente caros. Otras fuentes secundarias, como la ruptura de termómetros, interruptores eléctricos y amalgamas, pueden ser generalmente tratados con métodos de destilación convencionales. Se ha propuesto la electrólisis para la remoción de mercurio de soluciones con oro: se logra depositar un 90-95% de mercurio y <10% de oro en el intervalo de potencial de 1.0-1.5 V (Ullmann, 1989).

1.5 Usos

El mercurio metálico tiene muchos usos, donde se aprovechan su alta densidad y su conductibilidad eléctrica. Por su alta densidad, es usado en barómetros y manómetros. Como tiene un alto coeficiente de expansión térmica que es constante en un amplio rango de temperatura, es usado extensamente en termómetros. El mercurio es importante como un material líquido de contacto para interruptores eléctricos. Es usado en su fase vapor en lámparas de mercurio, donde emite una luz rica en radiación ultravioleta; varios tipos de dichas lámparas son usadas para alumbrado público. Es también usado en ciertas baterías eléctricas. Con algunos metales forma un tipo especial de aleación, mejor conocida como amalgama; la más conocida es la usada por dentistas (la mayor parte es mercurio con plata y estaño).

Los compuestos de mercurio tienen varios usos. El Calomel, que es cloruro mercurioso, es usado como electrodo de referencia en mediciones electroquímicas y en medicina como purgante. El Cloruro Mercúrico es usado como insecticida, en envenenamiento de ratas y como desinfectante. El Óxido Mercúrico es usado en ungüentos para la piel. El Sulfato Mercúrico es usado como un catalizador en química orgánica. El Bermellón, que es un pigmento rojo, es sulfuro mercúrico, otra forma cristalina del sulfuro (también usada como pigmento) es de color negro. El Fulminato de Mercurio, es usado como detonador. El mercurio forma muchos compuestos orgánicos. El Mercurocromo (en solución acuosa al 2%), es usada en medicina como un antiséptico. Los compuestos de mercurio fueron usados formalmente en el tratamiento de la sífilis.

Entre los usos industriales del mercurio sobresalen las cantidades empleadas en baterías (del 3 al 69% del consumo), y en la industria del cloro-álcali (del 2 al 78%), el resto del consumo se divide entre la industria de equipo eléctrico y de medición, pintura, amalgamas dentales y minoritariamente en termómetros, usos de laboratorio y otros.

1.6 Compuestos

El mercurio forma numerosos compuestos al adquirir valencia de +1 para los compuestos mercuriosos y valencia +2 para los mercúricos. En el caso de los compuestos de mercurio monovalente, los iones están en la forma inusual Hg_2^{2+} . Estos compuestos son muy estables y son fáciles de formar mercurio elemental y el correspondiente derivado divalente, la mayoría son solubles en agua. Los compuestos de mercurio monovalente pueden ser preparados a partir de los divalentes mediante reducción con mercurio metálico. Los compuestos de mercurio divalente pueden dividirse en aquellos que pueden disociarse fácilmente y aquellos que se disocian débilmente. Para obtener estos compuestos se parte de mercurio elemental, que es tratado inicialmente con una solución oxidante como ácido nítrico o cloro. Los demás compuestos pueden ser obtenidos de la oxidación resultante de reacciones posteriores donde es frecuente utilizar varias etapas.

El mercurio no es atacado por los ácidos clorhídrico o sulfúrico diluidos. Reacciona con ácido nítrico caliente para formar nitrato mercúrico. Un exceso de mercurio reacciona con ácido nítrico para formar nitrato mercurioso. El mercurio reacciona con ácido sulfúrico

concentrado caliente para formar sulfato mercúrico; con un exceso de mercurio se forma sulfato mercurioso. El mercurio reacciona directamente con los halógenos para formar sales mercúricas. A elevadas temperaturas el mercurio reacciona lentamente con oxígeno para formar óxido mercúrico. Un óxido mercurioso podría ser formado químicamente pero es inestable, descomponiéndose en una mezcla de mercurio y óxido mercúrico.

Las sales neutras de mercurio son incoloras, excepto cuando el ácido tiene color propio. Las sales mercuriosas dan con los álcalis un precipitado de óxido negro. Los cloruros alcalinos forman un precipitado blanco de calomelanos, que se ennegrece al contacto con amoníaco. Las sales mercúricas dan con potasa un precipitado amarillo; con el ácido sulfhídrico forma un precipitado blanco, que se vuelve amarillo y luego pardo.

Los compuestos orgánicos del mercurio se encuentran entre los más conocidos. Los compuestos de mercurio divalente son estables frente al aire, agua y oxígeno. Por el contrario, los derivados orgánicos monovalentes son inestables y pueden ser preparados solamente a bajas temperaturas. El mercurio, con los radicales grasos o aromáticos, forma compuestos organometálicos simples ($R_2.Hg$) o mixtos ($RHgCl$, $RHgOH$). Los primeros se obtienen tratando los derivados halogenados con los correspondientes con amalgama de sodio. Así se forman, el etilmercurio $(C_2H_5)_2Hg$, el metil mercurio $(CH_3)_2Hg$, etc., que son estructuras estables, líquidas o sólidas, poco inflamables y muy tóxicas. Los cloruros, yoduros, etc., se preparan por acción directa de los halógenos sobre los anteriores. Los compuestos bencénicos tienen la propiedad de dar directamente, en presencia de acetato de mercurio, unos compuestos tales como el acetato de fenilmercurio. Esta reacción, característica del núcleo bencénico, recibe el nombre de mercuración.

1.7 Aleaciones

Las aleaciones de mercurio o amalgamas ocupan una posición especial entre las aleaciones metálicas porque pueden ser sólidas, plásticas o líquidas a temperatura ordinaria.

Las amalgamas líquidas son realmente soluciones de los elementos en mercurio, considerando que las amalgamas plásticas son suspensiones de partículas sólidas del

elemento en mercurio o una solución de mercurio saturada. Las amalgamas sólidas son fases intermedias, frecuentemente mezcladas con otros elementos o con sus cristales primarios mezclados. Estas amalgamas pueden contener inclusiones en fase líquida. Una amalgama es en ocasiones difícil de identificar experimentalmente.

La solubilidad de muchos metales en mercurio depende fuertemente de la temperatura, por otro lado hay comportamientos en la formación de amalgamas exotérmicos (sodio) o endotérmicos (oro). Las amalgamas importantes desde el punto de vista técnico son de estaño-cobre-metales preciosos y son usadas en tratamientos dentales. Las amalgamas de oro, plata o estaño son usadas todavía para trabajos de revestimiento (plateado), así como para la producción de cierto tipo de espejos. El intervalo de medición de los termómetros de mercurio puede ser ampliado a -58°C mediante la adición de Talio al mercurio. Otra amalgama (con sodio), se tiene en el proceso de cloro-álcali. Las amalgamas juegan un papel importante en la extracción de cadmio o aluminio.

Se conocen tres métodos para la producción industrial de amalgamas: En el primero se pulverizan los elementos que se desean amalgamar con mercurio, la velocidad de reacción depende del grado de dispersión del polvo, de la razón a la que los reactivos se difunden uno en otro y de la capacidad de ser atacado por el mercurio líquido. En muchos casos, el polvo reacciona con el mercurio más rápido en presencia de una sal del elemento que se desea amalgamar. El segundo método es una formación galvánica, donde se aprovecha la capacidad de ciertos metales de ser depositados a partir de sus soluciones acuosas o sales húmedas sobre cátodos de mercurio, con la formación simultánea de una amalgama. El tercer método consiste en un intercambio mediante la reacción de amalgama de sodio con la solución salina de un metal precioso.

1.8 Toxicidad

La toxicidad del mercurio depende, entre otras cosas, de su estado de agregación y grado de dispersión. El metal líquido es menos peligroso que las partículas finas o polvo con mercurio. Los compuestos de mercurio divalente son más venenosos que los monovalentes. La toxicidad de los compuestos de mercurio inorgánico se incrementa con la solubilidad. Aun así, son en la mayoría de los casos menos tóxicos que los compuestos orgánicos de mercurio. Un envenenamiento agudo por mercurio se da cuando la

concentración de iones alcanza 0.2 mg por 100 mL de sangre. Una exposición diaria a inhalación de vapor de mercurio en concentraciones de 0.1 mg/m³ ocasiona un envenenamiento crónico severo.

El mercurio metálico no ocasiona daños notables si se ingieren cantidades muy pequeñas y aparentemente pasa a través del cuerpo sin sufrir cambio químico alguno, en contraste, el vapor de mercurio irrita y destruye los tejidos pulmonares, aunque el líquido no es muy volátil, se debe evitar la exposición prolongada a los vapores. La toxicidad de los compuestos de mercurio depende de su solubilidad en la mayor parte. En ciertos casos estos compuestos son benéficos como el remedio que emplea cloruro mercurioso insoluble para tratamientos vermicidas o como purgante, en cuyo caso se administra una cantidad bien definida. El ión Hg²⁺ se concentra sobre todo en el hígado y en los riñones, como consecuencia de que las sales de mercurio son altamente solubles y por lo tanto más tóxicas.

Como el mercurio está circulando continuamente en el ambiente, puede ingresar al organismo a través del aire (inhalación), del agua o de alimentos (ingestión), siendo este último el caso que representa más riesgo por la ingestión de pescados y productos pesqueros. El mercurio en el organismo se distribuye a diferentes partes, siendo críticas el sistema nervioso central, los riñones y en su caso, el feto; pueden existir reacciones alérgicas en piel, cambios psicológicos y daños renales. La absorción del mercurio depende de su forma química, donde el metilmercurio se absorbe en un 90% y los compuestos inorgánicos en alimentos entre 5% y 10%, tomando como base una ingesta diaria de 3 µg de mercurio contenidos en pescados y productos pesqueros de la cual 20% se encuentra como compuestos inorgánicos y 80% como metilmercurio. El mercurio elemental es la fuente de intoxicación laboral más común. La exposición proviene típicamente de la inhalación de vapores de mercurio. Las sales inorgánicas de mercurio (como el calomel o cloruro mercurioso), son usadas en algunos productos para inhibir el crecimiento de hongos y bacterias. Los compuestos orgánicos de mercurio, especialmente el metilmercurio, son más tóxicos que otras formas porque atraviesan fácilmente las membranas celulares. Son frecuentemente ingeridos a través de peces contaminados.

El envenenamiento con mercurio puede causar daño neurológico y al riñón severo. Una exposición grave puede afectar los sistemas respiratorio y gastrointestinal. El mercurio

orgánico puede provocar daño nervioso y cerebral, como puede ser pérdida del control motriz, entumecimiento de extremidades, ceguera y la pérdida del habla. Algunos estudios han relacionado la exposición materna al mercurio con daño fetal. El envenenamiento con mercurio puede ser confirmado por pruebas de orina. La terapia de quelación (EDTA), es usada para envenenamiento con mercurio elemental y sales de mercurio. No hay un tratamiento bien establecido para el envenenamiento con mercurio orgánico.

El mercurio se ha convertido en un contaminante ambiental en áreas donde la erosión sobre terrenos con contenido de mercurio o bien en desechos agrícolas o industriales que lo contienen, escapan o son descargados en cuerpos de agua. Si bien el mercurio elemental y sus sales son poco reactivas cuando están en fondo de los cuerpos de agua donde se depositan, existe una conversión a mercurio orgánico, típicamente metilmercurio, por ciertos microorganismos (bacterias). Este compuesto entonces entra a la cadena alimenticia donde se incrementa su contenido hasta en 100,000 veces en un pez predador. El consumo de peces contaminados por aves o mamíferos que se alimentan cotidianamente de ellos, es el principal riesgo para los seres humanos que son omnívoros. La enfermedad de Minamata fue llamada así después de el suceso en la década de 1950 a 1960 en Minamata Japón, en donde existieron muchos casos de envenenamiento grave con mercurio. Se encontró que una fábrica de productos químicos estaba descargando desechos con contenido de mercurio en las aguas locales, contaminando peces que los habitantes del lugar capturaban para alimentarse.

El mercurio ha sido conocido por ser tóxico; la frase "loco como un sombrerero" se refiere a la enfermedad laboral del siglo XIX que resultó de un contacto prolongado con el mercurio usado en la manufactura de sombreros de fieltro. Algunos trabajadores de hoy en día, especialmente técnicos en laboratorios, enfermeras y operadores de máquinas, continúan estando expuestos al mercurio en su trabajo. La mayoría de los pesticidas con mercurio han sido retirados del mercado de Estados Unidos y otros países, varias naciones prohibieron la descarga de mercurio y otros contaminantes en el mar en 1972. La producción de pinturas con mercurio, ya fueran para interiores o exteriores, en los Estados Unidos fueron detenidas en 1991. El mercurio, que ha sido usado en medicinas por cientos de años, continúa siendo usado en amalgamas y varios medicamentos que representan exposiciones mínimas. La mayoría de otros usos han sido prohibidos o están en proceso de serlo, pero aún así el uso del mercurio en la industria se mantiene alto.

En México, los problemas existen aunque la mayoría no están debidamente estudiados y documentados. La extracción de oro y plata desde tiempos de la Colonia se realizó con mercurio en estados como Zacatecas, dejando tras su desaparición, residuos de mercurio en suelos y aguas. En estos casos, se sabe de empresas beneficiadoras de jales, que los tratan para recuperar el metal.

CAPÍTULO 2
CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

2 CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

2.1 Extracción de Oro y Plata con Mercurio. Amalgamación.

El mercurio forma amalgamas con el oro y la plata, lo que se aprovecha para la extracción de estos metales preciosos. En muchos lugares, el oro es todavía extraído y procesado por gente en forma simple con técnicas manuales y mecánicas, como separación gravimétrica, molido y amalgamación. La amalgamación se lleva a cabo permitiendo que el mineral con oro fluya sobre placas de cobre recubiertas con mercurio. La amalgama de oro que se obtiene se remueve periódicamente, sin embargo las partículas de oro muy finas no se pueden recuperar por estos métodos, y en muchos casos, especialmente en Brasil se aplica la lixiviación por cianuración para extraer el oro residual. Cuando se tienen partículas muy finas, no se puede aplicar un enriquecimiento mecánico o la amalgamación, por lo que el oro se hace pasar a una forma soluble mediante la reacción con cianuro de sodio. Por el contrario, el mineral que contiene grandes cantidades de mercurio o sulfuros no puede ser tratado por cianuración, el pretratamiento, que es por concentración gravimétrica, generalmente es seguido por amalgamación, alcanzándose una extracción de oro del 50%, además es más rápido que el proceso de cianuración.

La Concentración Gravimétrica se llevaba a cabo en un principio utilizando una tela especial que estaba compuesta de cordones. Esta tela era colocada en un soporte y se le hacía pasar un flujo de agua con mineral, los canales de la tela estaban arreglados en ángulo recto con respecto a dicho flujo. Las partículas más densas eran retenidas en los canales, mientras que el agua fluía llevando consigo partículas ligeras de cuarzo. La tela mencionada fue reemplazada por hule corrugado. El equipo moderno tiene bandas sin fin, colocadas a un ángulo de 11° y que avanzan a 0.4 m/min en dirección contraria a la corriente de agua con mineral. El concentrado es enviado entonces a la planta de amalgamación. En ocasiones se utilizan en lugar de bandas sin fin, cilindros rotatorios con tiras de hule corrugado.

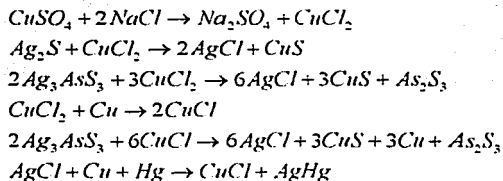
Los concentrados de la separación gravimétrica no puede ser directamente fundidos en barras de oro, porque contienen cantidades considerables de pirita y hierro metálico, por esta razón se procede generalmente a separar el oro y la plata por amalgamación. El concentrado, que tiene agua en un 70% aproximadamente, se vacía en un tambor de

hierro fundido conteniendo barras de acero. El tambor rota por 12 horas, después de las cuales las partículas de oro están libres de impurezas. En este momento se añade el mercurio, y el tambor es rotado por otras 2 horas. La amalgama resultante se separa de otros componentes en un hidrociclón, el agua y el exceso de mercurio son removidos en un filtro prensa. El mercurio remanente es removido por destilación, dejando una masa impura de oro, que es fundido para obtener barras.

El proceso de flotación es usado frecuentemente previo a la concentración gravimétrica en casos donde el oro está presente con materiales pirito-ferrosos. La tostación de la mena es un proceso secundario que algunas veces es utilizado después de la separación gravimétrica o flotación. Los óxidos resultantes son entonces lavados y tratados por cianuración. Cuando el mineral contiene oro con altas cantidades de minerales sulfurosos, se puede tratar por biolixiviación, proceso con el cual se disuelven los sulfuros, exponiendo las partículas de oro para su subsecuente cianuración.

En el caso de la plata, la amalgamación fue el proceso de extracción más importante por mucho tiempo. Actualmente está en desuso por los altos costos, bajos rendimientos y la toxicidad del mercurio, se utiliza solamente en minas muy pequeñas. La amalgamación puede ser usada directamente cuando la plata es nativa o está como cloruro. En esta forma se amalgamará en contacto con mercurio sin necesidad de otro tratamiento. La formación de la amalgama no se da tan rápido como con el oro y el proceso de amalgamación con cobre no puede ser usado como en el caso del oro porque no se obtiene un buen rendimiento respecto a un periodo de tiempo. Para asegurar la formación sin problemas de la amalgama, la plata o su halogenuro deben ser liberados, preferentemente mediante pulverización en fase húmeda. Sin embargo, la formación de partículas excesivamente finas no es conveniente para el proceso.

Los minerales de plata sulfurosos, con arsénico o antimonio reaccionan directamente para formar la amalgama y requieren por esta razón un pretratamiento. Este puede consistir en un tostado simple para oxidar acompañada de cloración o sulfuración. La reacción es acelerada y el rendimiento se mejora por la adición de metales como hierro y cobre, cloruro de sodio, cloruro de cobre (I) o cobre (II) o sulfato de cobre. Algunas reacciones se presentan a continuación:



Las técnicas de operación y la elección de las condiciones de reacción tienen muchas variantes. El proceso de "Patio" presenta una pasta de mineral fino, cloruro de sodio, mercurio y se aglutina con agua. Otros procesos emplean recipientes de cobre o hierro, mezcladores o columnas rotatorias con o sin calentamiento. La fase metálica resultante se lava para remover los materiales secundarios y el mercurio líquido residual es separado de la amalgama sólida. Finalmente, ésta es calentada para destilar el mercurio. El rendimiento global de plata obtenido por proceso de amalgamación alcanza un 95% bajo circunstancias favorables. La pérdida de mercurio se da en cantidades de 0.2 a 2 kg por cada kilogramo de plata.

2.2 El Mercurio en la Contaminación del Agua

Las fuentes de contaminación por mercurio son diversas y se ha trabajado en los últimos años para identificarlas, a fin de eliminarlas. Esta tarea se vuelve compleja al encontrarse con el mercurio en la naturaleza como efecto de actividades diversas (aún cuando estén actualmente en desuso), como la utilización de sales mercurícas (HgCl_2) para desinfectar semillas y controlar enfermedades de tubérculos y bulbos (inclusive papas), o la aplicación de compuestos metilados de mercurio como fungicidas, pesticidas para eliminar moho.

Si bien el mercurio es un elemento venenoso, su influencia es acumulativa y depende del estado físico o químico en que se encuentre, aunque cabe mencionar que es peculiar ya que cada una de sus especies es tóxica. Los derrames de mercurio tienen como particularidad que no se recupera el metal en su totalidad, dado que se introduce en las fisuras del suelo, esto se controla generalmente con azufre en polvo, lo que convierte al mercurio paulatinamente en sulfuro de mercurio (II).

Como consecuencia de la contaminación con mercurio se reportan daños como encías dolorosas y dientes flojos, así como daño cerebral en niños en gestación y eretismo (caracterizado por estremecimiento, irritabilidad y perturbación emocional y mental). Los compuestos de mercurio clasificados como más peligrosos son el dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ y el ión metilmercurio CH_3Hg^+ . A semejanza de los compuestos de alquilplomo, la presencia de los grupos metilo aumenta la solubilidad de estas especies en las membranas, provocando fallas en la irrigación sanguínea del cerebro o de un feto en la placenta.

El ciclo de vida del mercurio en el ambiente no se restringe a suposiciones como la que consideraba que este elemento era suficientemente inerte como para permanecer en el fondo de un cuerpo de agua y transformarse progresivamente en sulfuro mercúrico. Existen ciertas bacterias y microorganismos que pueden metabolizar el mercurio primero a iones Hg^{2+} y finalmente a sus especies metiladas CH_3Hg y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Los peces ingieren las bacterias y los compuestos de metilmercurio se van concentrando en los tejidos grasos de sus cuerpos. La cadena alimenticia lleva a los seres humanos, donde se ve reflejado el efecto acumulativo, se tiene así que al comerse un pescado proveniente de un lago contaminado con mercurio, la cantidad del ión metálico en el cuerpo pueden alcanzar de 50,000 a 100,000 veces la concentración de mercurio en el agua del lago. El tratamiento más utilizado para tratar el envenenamiento por mercurio es que aplica agentes quelantes como las sales de calcio de EDTA disódico (EDTANa_2).

Por las razones anteriores, el mercurio ha sido restringido y prohibida la aplicación de muchos de sus compuestos en actividades industriales y agrícolas. Los estudios actuales buscan la determinación del nivel de toxicidad, ya que no se puede decir que las descargas del mercurio han sido detenidas, la limpieza de los cuerpos de agua, aire, sedimentos y demás sistemas contaminados con mercurio llevará tiempo dada la presencia de este metal en sus diferentes compuestos.

El mercurio puede ser introducido al ambiente como consecuencia de la gasificación de depósitos minerales, volatilización en el suelo, actividad volcánica y geotérmica, sismos, fotorreducción del mercurio divalente en el agua y de la transformación biológica del mercurio inorgánico en orgánico, dependiendo del lugar de la emisión. El mercurio se halla en el aire en forma de vapor de mercurio elemental, aunque también se han encontrado compuestos de metilmercurio en la atmósfera, predominantemente sobre las

áreas oceánicas. Por lo anterior, es común encontrar mercurio en el agua de lluvia, aunque sus concentraciones son del orden de nanogramos. Las cantidades de mercurio en solución en sedimentos y en el suelo son bajas (del orden de $\mu\text{g}/\text{kg}$), por la afinidad que tiene para enlazarse con la materia orgánica y las partículas del suelo mismo.

Industrialmente, la combustión de sustancias con contenido de trazas de mercurio (como el carbón mineral) y sobre todo de desechos en los que existe mercurio generan emisiones a la atmósfera, así como la volatilización que ocurre principalmente en los tiraderos de basura, donde hay productos o equipos desechados y que contienen este metal (principalmente pilas). Las plantas de producción de cloro y sosa cáustica generan importantes emisiones al aire, agua y residuos sólidos conteniendo mercurio. En menor medida, la industria del hierro, acero (mercurio presente en parte de la chatarra metálica), fertilizantes (mercurio liberado durante la producción de ácido sulfúrico y fosfórico), cemento (mercurio en sus desechos sólidos), son fuentes de emisiones. Las medidas de control en varios de estos casos han representado una disminución representativa en las emisiones respecto a años anteriores a su aplicación.

2.3 El Ciclo del Mercurio

El mercurio cambia y se mueve constantemente en el ambiente a través de un ciclo biogeoquímico, el cual está compuesto de seis etapas principales (Figura 2.1).

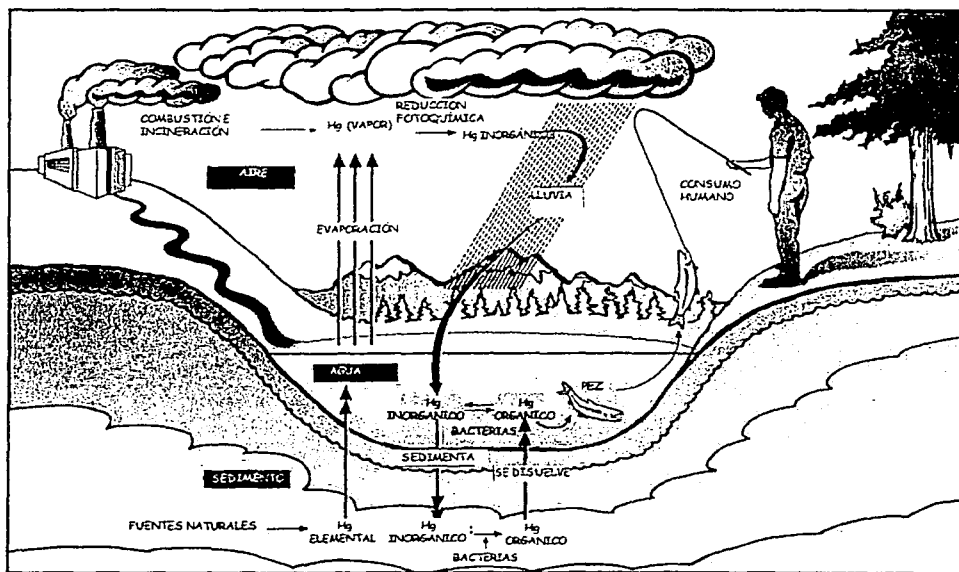


Figura 2.1. Fuentes y ciclo del mercurio.

1. *Desgasificación* de mercurio a partir de rocas, suelos, y aguas superficiales, o emisiones de volcanes y actividades humanas.
2. *Movimiento* en forma gaseosa a través de la atmósfera.
3. *Deposición* de mercurio en suelos y aguas superficiales.
4. *Conversión* del elemento a sulfuro de mercurio insoluble.
5. *Precipitación* o *bioconversión* a formas más solubles o volátiles como metilmercurio.
6. Una opción de:
 - 6.1. *Reentrada* a la atmósfera, o

6.2. Bioacumulación en cadenas alimenticias

El movimiento del mercurio a través del ambiente depende fuertemente de su forma, el mercurio elemental ("mercurio cero") en forma de vapor puede ser transportado a través de distancias muy largas antes de regresar al suelo. Generalmente, el depósito ocurre por precipitación (lluvia, nieve, etc.). El mercurio puede ser también removido de la atmósfera mediante adsorción cuando se puede atrapar la humedad del aire junto con el mercurio que va en ella. Se estima que el 97% del mercurio gaseoso disuelto en agua se halla en su forma elemental (mercurio cero). Sin embargo, una vez que está en el agua, puede convertirse fácilmente en metilmercurio, especie mucho más tóxica que se bioacumula en la cadena alimenticia (Figura 2.2).

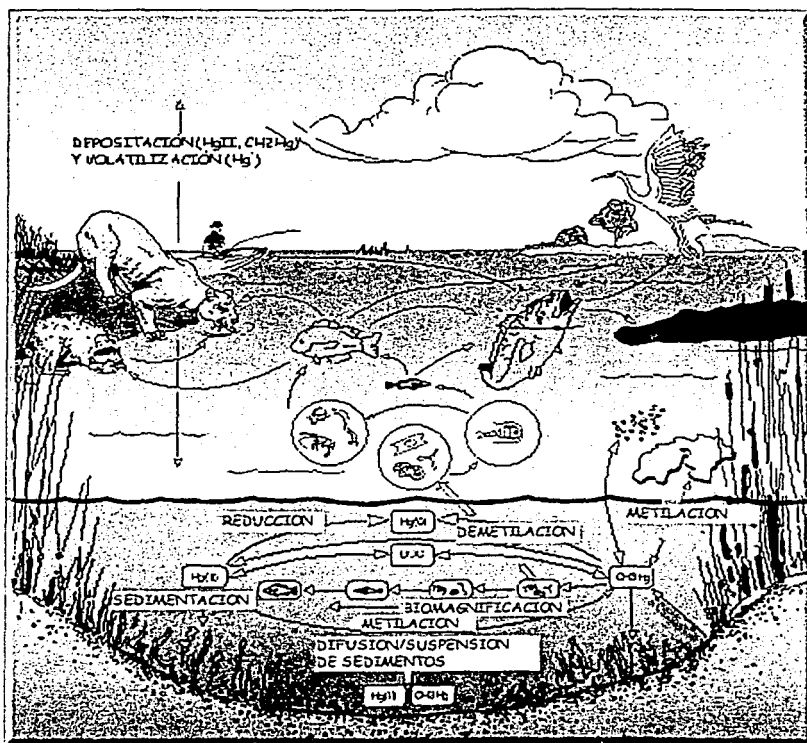


Figura 2.2. El ciclo del mercurio visto en la cadena alimenticia.

Para fines de estudio, las reacciones de óxido-reducción del ciclo del mercurio se pueden resumir de la siguiente manera (Figura 2.3):

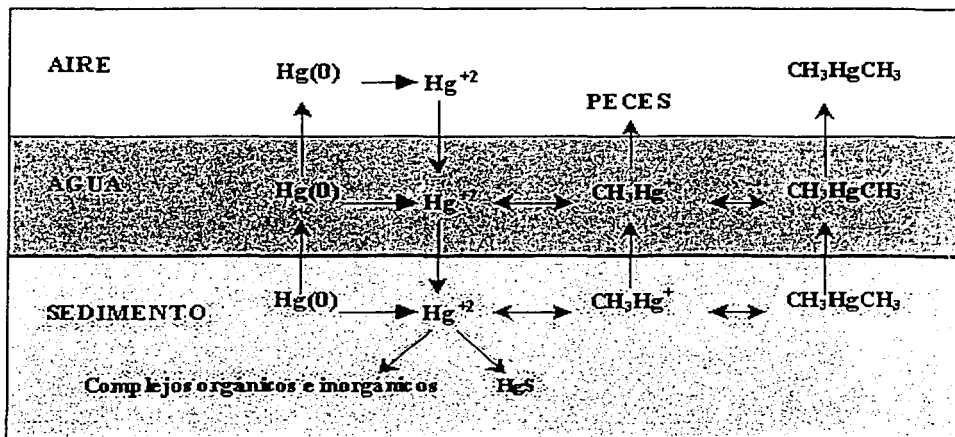


Figura 2.3. Esquema resumido del Ciclo del Mercurio.

El problema de contaminación por mercurio se agrava cuando la especie metálica, usada para la extracción de metales preciosos forma por diversos factores metilmercurio (CH_3Hg^+). Estos factores son por ejemplo temperatura, concentraciones de mercurio y de bacterias, pH, tipo de suelo o de sedimento, concentración de sulfuros y condiciones redox, así como variaciones climáticas y estacionales (aunque la metilación no es exclusiva de climas tropicales). La metilación se produce preferentemente bajo condiciones acuáticas anaeróbicas. La influencia del ión sulfuro en la metilación depende de las condiciones redox, si predominan condiciones anaeróbicas, el poco soluble sulfuro de mercurio (HgS) remueve mucho del mercurio susceptible a ser metilado. Si existen por el contrario condiciones aeróbicas, el ión S^{2-} puede ser oxidado a SO_4^{2-} , liberando iones mercurio que pueden metilarse. El metilmercurio constituye entre el 0.1 a 1.5% del mercurio total en sedimentos y alrededor del 2% del total en agua de mar. En peces, el contenido de metilmercurio supera el 80% del mercurio total.

2.4 La contaminación por Hg en el mundo

El problema por contaminación por mercurio existe alrededor de todo el mundo y por ser un elemento tan peculiar que se encuentra en forma inorgánica, orgánica o elemental, los esfuerzos por comprender su ciclo aumentan ayudados por las mejoras en las técnicas analíticas que permiten llegar a niveles cada vez más bajos de detección. A continuación se muestran casos recopilados de situaciones de contaminación por mercurio.

2.4.1 América

2.4.1.1 El Amazonas

La minería del oro de los depósitos superficiales de la región del Amazonas data de los inicios del siglo XVI y se concentraba en las zonas de fácil acceso cerca de las costas y ríos grandes. Sin embargo, las dificultades resultantes de la ubicación, clima y la inestabilidad política mantuvieron a la región ajena a una mayor exploración de sus recursos hasta fechas recientes. En la década de 1970, se descubrió oro a lo largo de la frontera de Brasil y Venezuela. Ahora se sabe que cierta zona comprendida entre Venezuela, pasando por Guyana, Surinam, Guyana Francesa y el centro y sur de Brasil, llamada el "Escudo o Placa Guyana" (Guiana Shield) posee una riqueza que corresponde a la mitad del área rica en oro de África ⁶.

La producción de oro se ha convertido en una fuente significativa de riqueza para varios países localizados en la cuenca del río Amazonas. En este grupo sobresale Brasil, que ha llegado a ser el cuarto productor de oro a nivel mundial. Muchos factores influyen en este negocio donde los daños causados por la contaminación con mercurio se centran en la población de la región, que usa prácticamente las mismas técnicas de extracción. Así tenemos, a los indígenas que gozan de derechos para explotar los recursos de sus reservas y al mismo Brasil, que como país soberano puede hacer desarrollos en el Amazonas como mejor considere. Esto se contrapone con los principios que rigen a las organizaciones ambientalistas internacionales, que consideran al Amazonas como un recurso mundial. Se estima que la zona del Amazonas cuenta con la mitad de las especies animales y vegetales del mundo, así como un tercio de la cantidad de árboles y se sabe que el 20% del agua que alimenta a los océanos proviene de su cuenca ⁷.

El mercurio se utiliza ampliamente en la extracción de oro por amalgamación en las zonas de los bosques tropicales. Su uso no es simplemente cuestión de legislación, aplicación de las leyes y presión social, es más bien una cuestión de supervivencia para los "garimpeiros" o mineros clandestinos a pequeña escala. El problema de la minería extractiva del oro se centra en la cantidad de mercurio que ingresa al ambiente procedente de estas actividades, la cual se estima en aproximadamente 200 toneladas anuales⁹. Las emisiones provienen del mercurio derramado en suelos y de la evaporación del mercurio en contenedores no aislados, los cuales son inhalados tanto por los trabajadores como por la población. El mercurio contamina el agua cuando es agregado a los sedimentos con oro, se produce la amalgama y la recuperación del metal precioso es más fácil. Sin embargo, este proceso contamina cuando dichos sedimentos son regresados a los cuerpos de agua principales. Los expertos dicen que por cada libra de oro producido, dos libras de mercurio ingresan al ambiente.

La preocupación principal en el Amazonas es la amenaza a la salud del hombre originada por la mala práctica de la extracción del oro. Los síntomas por envenenamiento se detectan fácilmente cuando se trata de grandes cantidades de mercurio, pero cuando no es así, los doctores frecuentemente fallan al tratar de identificar la sintomatología. Además, los síntomas por envenenamiento con mercurio se asemejan bastante a los de otras enfermedades tropicales, como la malaria y esta es tan común, que la gente opta por ir a comprar el tratamiento respectivo en lugar de acudir al médico. El envenenamiento con metilmercurio es un problema más serio, ya que la gente lo ingiere en su dieta normal (peces contaminados). El cuerpo humano absorbe mucho más rápido el metilmercurio, incrementándose las posibilidades de un envenenamiento severo. Se han detectado niveles altos de metilmercurio en lugares localizados a más de 200 km de la fuente primaria de contaminación⁹.

El problema en Brasil es grave por las siguientes razones:

- en primer lugar, está la amenaza externa de la explotación clandestina de los recursos del Amazonas (la mayor parte está dentro de las fronteras brasileñas),
- en segundo son problemas internos como las disputas entre las compañías que explotan los recursos naturales y los indígenas que habiendo conseguido áreas para vivir por parte del gobierno, venden derechos para explotar el lugar y ganar dinero.

Los esfuerzos para cambiar el proceso actual de extracción de oro con mercurio han sido rechazados por los mineros. Éste se realiza prácticamente al aire libre y emana vapores a la atmósfera. Se estima que un proceso cerrado recuperaría hasta un 96% del mercurio que se emana actualmente. Sin embargo, en un sentido realista, las alternativas para evitar el uso de la amalgamación con mercurio para extraer el oro en situaciones como las del Amazonas no son viables, la cianuración es un problema en sí, la aglomeración con aceite o cera, la extracción con halógenos y otros no son competitivos económicamente o aplicables para el caso concreto.

En Brasil, el problema de la contaminación de agua, aire y tierra por mercurio se encuentra bien documentado. La situación existente considerada por algunos como una "bomba de tiempo" requiere para su solución una asesoría y una administración del proceso entero de extracción de oro. Entre los estudios realizados sobre contaminación por mercurio destacan los de Brasil y Bolivia.

En un esfuerzo por resolver el problema de contaminación por mercurio en el Amazonas, se establecieron primeramente puntos de muestreo considerando aquellos lugares que han sido fuente para la extracción del metal. Se determinaron a continuación tres principales tipos de emisiones ⁹:

1. Primer Tipo de emisión

Se da justamente después de la etapa de concentración cuando el mercurio se agrega a la masa de mineral que pasa en un flujo de agua, o después de que el mercurio ha sido agregado al concentrado destinado a la amalgamación. El muestreo se realiza en el flujo de agua.

2. Segundo Tipo de emisión

Ocurre en la etapa de volatilización de la amalgama. Se usan dos métodos para evaporar el mercurio: a cielo abierto y cerrado. El objetivo de este muestreo fue determinar la concentración de mercurio en el aire en el transcurso de este proceso.

3. Tercer Tipo de emisión

Puede darse en los lugares donde se tiene el oro dispuesto para su venta por los "garimpeiros", manifestándose como emisiones de vapor al ambiente.

La metodología para resolver el problema se dividió en dos etapas:

- A. el problema existente y
- B. futuras medidas para evitarlo.

Para resolverlo se procede a muestrear el suelo, agua y aire y son analizados por métodos analíticos. Los resultados fueron discutidos con integrantes de las comunidades con el objeto de aplicar medidas para disminuir el problema asociado con las emisiones de mercurio. Dichas medidas son :

- A. utilización de un circuito cerrado de mercurio en el proceso de concentración y amalgamación,
- B. evaporación de la amalgama en hornos especiales y colocar dispositivos para colectar los vapores en las tiendas de los comerciantes,
- C. confinamiento del material procesado en contenedores especiales.

Estas medidas fueron aceptadas para el corto y largo plazo. Además se adoptaron medidas para la remediación, recuperando o fijando el mercurio para:

- A. Inmovilización del mercurio en forma de sulfuros en polisulfitos y
- B. Recuperación de mercurio por un método llamado electro-oxidación. En la electro-oxidación se generan iones hipoclorito por oxidación de iones cloro a cloro gas, que en medio acuoso da como resultado el hipoclorito, proceso que se considera como electrolítico, y existe una pequeña cantidad de NaCl mezclada en el residuo. El proceso de electro-oxidación llegó a escala piloto y se puede considerar como una buena alternativa para operaciones de extracción a baja escala.

En el caso del estudio realizado en la zona amazónica de Bolivia, las concentraciones más significativas de mercurio no se hallaron cerca de las fuentes, debido al régimen hidrológico que existe. Otro efecto, se debe a las estaciones climatológicas, encontrándose diferentes cantidades en la época de sequía, lo que indica un mayor transporte de mercurio durante las lluvias. Se encontró metilmercurio en peces, siendo el contenido del orden del 73 al 98% del mercurio total. La gente más afectada fue la establecida a lo largo del río Beni. Los lactantes presentaron contaminación significativa por mercurio, probablemente derivada desde el embarazo. Relacionando la contaminación en aguas, el ciclo biológico del mercurio que indica altos niveles en los

peces se confirma que como resultado del proceso de extracción de oro la gente más afectada es la que ingiere regularmente los peces contaminados. La dinámica de los sedimentos es otro factor, se ha llegado a considerar que la erosión de los suelos afecta al ciclo del mercurio.

Veiga y Meech ¹⁰ proponen una solución heurística donde se consideran los métodos de amalgamación y variables naturales, usando una serie de modelos y ecuaciones que dan como resultado niveles de emisión de mercurio con la intención de especificar un riesgo para cada situación.

2.4.1.2 México

Las extracciones de oro en México desde la época de la Colonia involucraron mercurio, el cual era medido y enviado desde España para llevar un control sobre la producción. En el estado de Zacatecas la guerra de Independencia trajo la quiebra a muchas minas y fue necesario introducir capital británico pero nunca hubo una recuperación tangible. En el caso de la Presa de Pedernalillo en Zacatecas, Zacatecas, se sabe que el lugar ha recibido residuos de diversas minas desde que comenzó a operar la minería en la zona, alrededor del año 1500. En 1836 se construyó la presa para contener el agua de una hacienda cercana y comenzó a recibir desechos provenientes de las minas locales, incrementando el contenido de mercurio ("Economic, technical and finance studies for the exploitation of the large silver containing deposit from *Pedernalillo Dam* at Guadalupe, Zacatecas-Mexico"). Los resultados del proceso de amalgamación usado para la extracción de oro y plata dejaron un vasto problema de contaminación que ha sido tratado a últimas fechas por empresas privadas beneficiadoras de jales.

2.4.1.3 Estados Unidos

California

La problemática de contaminación con mercurio en California Coast Range, que es una franja en la zona costera de este estado donde existen yacimientos de mercurio y otros minerales, se centra en la emisión de mercurio a partir de las minas de las que se extraía

cinabrio. Este era procesado en hornos rotatorios y después recuperado como mercurio elemental por condensación. La descarga del mercurio en las corrientes de agua dispersa el contaminante y la presencia de sulfatos así como de ciertas bacterias, propician la metilación del mercurio. Durante el proceso de tostación se producen especies de mercurio más solubles que el cinabrio y se concentran poco a poco como residuos en los desechos. Estas especies, denominadas calcinas ("calcines"), reaccionan con los desechos de mercurio y metilmercurio del proceso de extracción, aumentando drásticamente la formación de metilmercurio, favorecida también por los sulfatos ¹¹. Se considera que la contaminación originada a la salida del proceso no es tan grave como la ocasionada después de que entran en contacto estos desechos con las calcinas en las corrientes de los alrededores y reaccionan para formar metilmercurio.

En este caso, se ha trabajado para identificar las corrientes afectadas por el sistema natural de desagüe y flujo que existe en la zona y que pueden ser ambientes favorables para la metilación del mercurio. El estudio geológico de esta zona de California demuestra la importancia de el tipo de depósito de mercurio en la posterior composición de las corrientes que integran las corrientes naturales que fluyen en el lugar, que determinarán posteriormente el pH, concentraciones de metal y aniones en dichas corrientes. En este tipo de ambiente se identificaron tres diferentes sistemas de interés, de acuerdo a la concentración de mercurio y a la reacción que ocurre ¹²:

1. El agua en el sitio de descarga de los trabajos de extracción
2. Agua que ha reaccionado con las calcinas
3. La materia drenada de las minas que se mezcla con las corrientes de agua.

Ya que los residuos de las minas reaccionan mientras fluyen en las corrientes, las medidas de remediación en un caso como este se tendrían que enfocar a controlar el flujo a partir de su origen en el proceso de extracción, con ello se lograría bajar el nivel de metilación y las emisiones de mercurio y metilmercurio.

En el norte de California, en la cuenca del río Sacramento, se ha encontrado mercurio como contaminante. El problema es grave porque este río desemboca en la bahía de San Francisco y los niveles encontrados en peces de ese lugar son lo suficientemente altos como para dañar la salud de quien los ingiera. Las fuentes pueden ser las ya mencionadas minas situadas en la costa o las minas de oro de Sierra Nevada. Es sabido

que el mercurio que se extrajo alguna vez en las minas de la costa se usaba para procesar el oro de las minas de Sierra Nevada, al este del río. Las concentraciones más altas de metilmercurio en el río Sacramento se tomaron después de los periodos de precipitación más altos. En estos periodos se forman corrientes que arrastran los contaminantes alejándolos de los sitios de origen, esto sugiere que la contribución de fuentes dispersas es la principal fuente de metilmercurio hacia el río Sacramento ¹³.

Otro estudio se enfocó a determinar las descargas de contaminante en una mina a 50 km al norte de San Francisco, en la franja mencionada como California Coast Range. Se hicieron muestreos para estimar:

- A. las descargas de mercurio
- B. evaluar los factores involucrados en dichas descargas
- C. estudiar la importancia de los flujos en el transporte del mercurio y
- D. desarrollar métodos para medir la eficiencia de los métodos de tratamiento de la contaminación realizados en este lugar.

Se estimó la concentración de mercurio a partir de el contenido en sedimentos suspendidos y se trabajó con un flux para calcular cuánto mercurio arrojaba la mina. Se encontró que las mayores emisiones se dieron durante la época de mayor precipitación, ya que las corrientes formadas dispersan el contaminante. Como conclusión de estos estudios se tiene que los programas de muestreo deben considerar los periodos de lluvias para llevar a cabo sus mediciones. Además de que los fluxes que se calculan y se comparan con los de campo no reflejan las cantidades producidas por la fuente contaminante. Esto indica que existe un sistema de contaminación del mercurio relacionado con el transporte del mismo, independiente de las fuentes que lo liberan. Esto último es relevante para interpretar adecuadamente los resultados que un programa de restauración y limpieza puede estar dando en un momento dado, la influencia de las precipitaciones en cuanto a intensidad y frecuencia es alta.

Minnesota

En el área metropolitana de Saint Paul Minnesota hubo otro estudio, que confirma la relevancia de los factores estacionales y de fuentes dispersas de mercurio en la contaminación hallada en la cuenca del Río Minnesota. Los muestreos variaron en las

estaciones del año, donde se vió que las bajas emisiones en invierno se deben a fuentes de agua subterráneas y que las más altas se dan cuando se presentan fenómenos de drenado que son provocados por precipitaciones generalmente. Este comportamiento confirma la tesis de que los muestreos deben programarse en función de factores climáticos en diferentes estaciones del año y que se deben tener en cuenta las fuentes de mercurio dispersas como resultado de su constante migración. Los resultados del trabajo en Minnesota aportan un criterio de tratamiento para este tipo de problemas, que es el de controlar la formación de fuentes dispersas que emiten mercurio, reduciendo la posibilidad de que se extienda el contaminante en lugar de atacar una situación más compleja en un sistema más amplio como la cuenca entera de un río ¹⁴.

2.4.2 Europa

2.4.2.1 Zona Oeste del Mediterráneo

En el caso del Mar Mediterráneo, se tienen datos de un estudio realizado en perfiles verticales, los resultados de contenido de mercurio son muy similares a los hallados en el norte del Océano Atlántico y en la zona ecuatorial del Pacífico. Se encontraron principalmente cinco especies:

- A. mercurio reactivo (definido como una fracción reactiva conteniendo principalmente mercurio inorgánico Hg (II))
- B. especies gaseosas
- C. mercurio elemental (Hg⁰)
- D. dimetilmercurio
- E. el resto (más del 50%) pertenece a especies orgánicas no identificadas.

Este alto contenido de compuestos orgánicos se ve relacionado con una alta conversión de mercurio inorgánico, que es como ingresa al Mar Mediterráneo, a especies metiladas que son llevadas al Océano Atlántico. Al Mediterráneo el mercurio entra como sedimento acumulado en los sedimentos en las desembocaduras de los ríos y por deposición atmosférica. El ciclo del mercurio queda entendido en caso del océano como un intercambio entre volatilización hacia la atmósfera, deposición desde la atmósfera hacia el agua y migración de mercurio bajo la superficie, pudiéndose plantear un patrón de intercambio en una columna de agua.

Una vez diseñado un plan de muestreo en diferentes puntos, fue posible elaborar un balance de materia para el Mar Mediterráneo, donde se tomaron como factores principales ¹⁵:

- Los intercambios en el Estrecho de Gibraltar.
- Las descargas de ríos.
- Aportación por sedimentación en riveras y costas.
- Liberación de Hg⁰ en la superficie del agua.
- Depósito proveniente de la Atmósfera.
- Metilación y tasas de reacciones de reducción.
- Influencia Antropogénica.

Dicho balance permite entender el ciclo biogeológico del mercurio en un sistema bastante complejo como el océano.

2.4.2.2 Croacia

El estuario del Río Krka se localiza a 100 km de una fuente de contaminación por mercurio que es una planta de cloro-álcali en la provincia de Split en la costa del Mar Adriático. Se escogió el estuario para monitorear los varios parámetros que influyen en una distribución vertical del mercurio en diferentes periodos de tiempo en lugar del clásico muestreo horizontal. Los resultados de los análisis muestran una variación de las sustancias activas con el tiempo, cuando las mediciones se llevan a cabo en un mismo lugar. Esta distribución irregular en posición y tiempo se ve afectada por salinidad y factores de clima principalmente. La presencia de un máximo en la concentración de mercurio en temporada de lluvias indica una aportación desde la atmósfera. Este trabajo plantea el transporte de mercurio a través de corrientes mediante coloides probablemente de tipo orgánico a los cuales está unido. Éstos llevan el metal hasta mar abierto. El viento conocido en esta región como Bura, acelera el proceso de remoción en invierno, quedando registrado en una disminución en la concentración de mercurio en la columna de agua ¹⁶.

2.4.2.3 Sureste del Mar Báltico

El Mar Báltico es un cuerpo de agua rodeado por países altamente industrializados, su superficie es prácticamente salada como resultado de descargas de ríos. Se estima que

desde el siglo XX las emisiones antropogénicas son las que rigen los ciclos de metales en sus aguas. Se analizaron en este lugar muestras de agua y suelo, concluyéndose que los niveles más altos son provocados por el mercurio existente como materia coloidal y transportado desde orillas y sedimentos. Estos últimos parecen ser la fuente de monometilmercurio ya que sus concentraciones son altas en las aguas cercanas al fondo de los estuarios. La influencia de las emisiones antropogénicas es definitiva, pero los autores recomiendan una mayor investigación al respecto ¹⁷.

2.4.2.4 Italia

Laguna de Santa Gillia

Esta laguna se ubica en la costa sur de la isla de Sardinia. Aquí se han vertido desechos tanto industriales como municipales de metales como mercurio, plomo y zinc por varias décadas desde la ciudad de Cagliari. Este cuerpo de agua representa un recurso pesquero para la isla de Sardinia, razón por la cual se comenzó un programa de restauración y tratamiento a mediados de la década de los ochentas. Se estima que desde la década de los sesentas se han descargado aproximadamente 26 toneladas de mercurio, provenientes de una planta de cloro-álcali. Estos desechos están relativamente concentrados en un área de 2 km² frente a la zona industrial. El proyecto de restauración aisló el área dañada y la destinó a recibir los sedimentos de los sectores más contaminados de la laguna para finalmente quedar para su uso en acuicultura. Esta parte de la propuesta queda sujeta a estudios posteriores para medir el nivel de contaminación en peces y crustáceos. El trabajo de restauración presentó buenos resultados entre el comienzo del proyecto y sus últimos monitoreos. Sin embargo se recomienda en el estudio crear un programa de análisis de sedimentos para determinar si hay otras áreas contaminadas y definir las diferentes formas del mercurio presentes ¹⁸.

Monte Amiata

Los trabajos de extracción de cinabrio en la mina de Abbadia San Salvatore se remontan siglos atrás y desde entonces sus actividades representaron riesgos de exposición para los trabajadores. Los niveles de exposición eran altos si se considera que en el proceso existía mercurio metálico libre, particularmente durante el calentamiento del mineral en hornos subterráneos y en la fundición. El trabajo incluyó el diagnóstico de trabajadores que laboraban en el proceso de fundición en la mina. Estas personas eran los más

expuestos al mercurio, otros con resultados de contaminación fueron los de las áreas de purificación, laboratorio, embotellado y limpieza de condensadores. Se muestra que aquellos trabajadores que están en fundición presentan niveles más altos de contaminación por mercurio, inclusive por arriba de los mineros ¹⁹.

2.4.2.5 Portugal

El problema de contaminación por mercurio en Portugal se ubica en la Laguna de Aveiro situada en la costa noroeste del país, donde en el periodo de 1950 a 1994 se descargaron desechos provenientes de una planta de cloro-álcali. El mercurio fue retenido por los sedimentos principalmente en la zona inmediata a la planta, con las concentraciones más altas a una profundidad aproximada de 40 cm. Esto habla de una distribución uniforme en cuanto a la migración del metal en sedimentos. Los esfuerzos para la restauración del lugar consideran que con una tasa de sedimentación uniforme y una baja descarga industrial, se podrían tener niveles aceptables en un periodo de alrededor de 20 años. Las soluciones planteadas deben, según la situación de la Laguna de Aveiro ²⁰:

- tomar en cuenta la distribución de las cantidades de mercurio
- la factibilidad de ser implementadas
- costos y
- las implicaciones ambientales, propias de cualquier proceso de tratamiento.

Un factor importante que debe cumplir un proceso a ser aplicado en situaciones como esta es que debe evitar la perturbación de los sedimentos. Esto quiere decir que debe funcionar con el mínimo de dispersión de la materia contaminada. Este trabajo considera muy importante un estudio ambiental previo a la implementación de cualquier solución, así como un programa continuo de monitoreo de los niveles de contaminación.

La importancia de esta laguna es alta debido a su variedad de recursos, los estudios han demostrado que la amenaza a las actividades que ahí se realizan es real. Para estimar los resultados de una restauración del lugar, se desarrolló un modelo matemático denominado "ECoS" . Este modelo permite estimar los niveles de mercurio en los

sedimentos superficiales desde que comenzaron las descargas en 1950 al presente, considerando un tiempo para llegar a la restauración total para el año 2045. De acuerdo al modelo, las cantidades de mercurio acumuladas a lo largo del canal serían relativamente altas aún después de que las concentraciones en los sedimentos hayan disminuido significativamente ²¹.

2.4.3 Asia

2.4.3.1 Kazakhstan

La contaminación en el Río Nura en la región central de Kazakhstan, es bastante peculiar porque se originó de los desechos ricos en mercurio elemental, sulfato de mercurio y álcali de una planta de acetaldehído. Estos residuos se mezclaron con cenizas provenientes de una planta de poder, formando a su vez un nuevo depósito al que se denominó "sedimento tecnogénico". Este nuevo contaminante se esparce hacia las zonas situadas corriente abajo del río en época de primavera que es cuando hay inundaciones y extiende el problema a las tierras. El alcance del transporte de estos sedimentos ha llegado hasta 70 km más allá de la fuente en los últimos 40 años. Los estudios permiten saber que la situación es grave pero relativamente ubicada, con un valor mayor al 70% de mercurio en tierra con contenido vegetal y un valor mayor al 90% de mercurio en los depósitos del río localizados a 25 km de la fuente. Las concentraciones más altas de mercurio fueron encontradas en los 20 cm superiores del suelo. Los muestreos en general indican que el movimiento del mercurio en esos suelos es lento, permaneciendo cerca de la superficie cuando hay precipitaciones bajas. El mercurio que se acumula en las capas superiores del suelo es más susceptible a ser removido naturalmente por evaporación. Esto se puede apreciar a medida de que el grosor de los sedimentos se hace más pequeño en las lejanías de la fuente de contaminación. Se estima que removiendo los sedimentos en los primeros 30 km del río se retiraría el 90% del mercurio, lo que reduciría el riesgo de contaminación a la cadena alimenticia y detendría el transporte del contaminante. Por otro lado se recomienda evitar la agricultura y remover los 40 cm de suelo superiores para su confinamiento. Para el caso de contaminación de suelos con mercurio, sobresale la influencia de la erosión y la resuspensión de los contaminantes. Además es necesario llevar un control sobre esas tierras para evitar la metilación del

mercurio por bacterias. El riesgo mayor en estos casos es la contaminación en sentido opuesto originada por los suelos con mercurio, considerados como fuentes secundarias de contaminación ²².

2.4.3.2 Japón

La Bahía de Minamata en el Mar de Yatsushiro al suroeste de Japón recibió descargas de aguas contaminadas con mercurio por 20 años, provocando la enfermedad de Minamata. Para conocer la extensión de la contaminación, se realizaron muestreos para conocer los perfiles horizontales y verticales en los sedimentos. Las concentraciones más altas de mercurio de los 62 puntos de muestreo fueron encontradas en la Bahía de Minamata y en el Río Minamata, que es la fuente de la contaminación. El análisis vertical indica que el mercurio en los sedimentos no permaneció fijo, sino que fue transportado a lo largo de los años desde su emisión. Además se ve que la especie inorgánica predomina sobre la orgánica en dichos sedimentos. A pesar de las bajas concentraciones de mercurio orgánico, éste ha ingresado a la cadena alimenticia alcanzando niveles altos en peces de la zona.

Otro estudio aporta datos de la metilación del mercurio en Minamata. Las primeras dos semanas después de la contaminación son en las que la producción de metilmercurio a partir del mercurio inorgánico soluble alcanza su máximo. Esto se debe probablemente a cierta estabilización con el sedimento que alcanza el equilibrio a las tres o cuatro semanas de la contaminación. En este periodo el metilmercurio situado en el sedimento se degrada si es que la capacidad del sedimento para favorecer la metilación no se ha agotado. La transferencia del metilmercurio formado en los sedimentos hacia el agua es rápida y representa un riesgo porque contamina a los peces ^{23, 24}.

2.4.4 Africa

En Tanzania y Zimbabwe y en general en todo el este y sur de África todavía existe producción de oro en microescala utilizando la amalgamación con mercurio. Esto representa un gran problema a nivel ambiental y de salud. Las emisiones contaminantes son altas, se estima que entre 70 y 80% se pierde hacia la atmósfera, entre 20 y 30% se pierden como residuos en sedimentos, suelos y aguas. La proporción queda de la siguiente forma: por cada gramo de oro producido, entre 1.2 y 1.5 gramos de mercurio se

pierden y terminan libres en el ambiente. Otros metales presentes son arsénico, plomo y cobre. Se encontró que una barrera natural ante la dispersión del mercurio en suelos y corrientes son los óxidos e hidróxidos de hierro, provocando una distribución relativamente restringida tanto vertical como horizontal del mercurio. La dispersión del contaminante es muy baja durante la temporada seca y está relativamente restringida a las zonas donde se realiza el proceso de extracción. La relación estrecha en contenidos de arsénico y mercurio entre África y Sudamérica está relacionada con las pérdidas en el proceso de amalgamación y el contenido de los minerales de arsenopirita (FeAsS_2)²⁵.

CAPÍTULO 3
PROCESOS ELECTROQUÍMICOS
PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS

3.1 Métodos para tratamiento de aguas contaminadas por Metales Pesados

El tratamiento de aguas con contenido de metales pesados es un área en la cual se ha realizado mucha investigación y es un tema de gran interés industrial, ya que se gastan anualmente fuertes sumas de dinero en tratamiento. La necesidad de procesos eficientes y de bajo costo para el tratamiento de estas aguas abarca los requerimientos de empresas que van desde la extracción minera hasta de fertilizantes, computadoras y electrónicos.

Cuando se habla de tratamiento para "metales pesados" se entiende de manera práctica que se trata de: cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, mercurio, vanadio y zinc. También se toman en cuenta los metales preciosos como: oro, plata y platino. Cuando existen metales pesados en solución se pueden seguir varios caminos para su remoción. En seguida se tratan brevemente los métodos más comunes para su remoción.

3.1.1 Precipitación

Este es el método más común y la razón de ello es su simplicidad. El principio es que algunas sales de metales pesados son insolubles en agua y se busca su formación mediante la adición del compuesto adecuado para formar la sal, entonces el precipitado se puede filtrar. Los aniones que se busca agregar son:

- Carbonatos (CO_3^{2-})
- Hidróxidos (OH^-)
- Sulfuros (S^{2-})

Para conocer la ventaja que tendrá la obtención de uno u otro compuesto se procede a comparar las constantes de solubilidad para cada uno: mientras menor sea esta constante, será más efectiva la separación del metal no deseado. Sin embargo, existen factores que afectan la remoción de metales por este método, si hay un exceso de iones la eficiencia baja, si la solución es muy diluida las partículas que precipitan se forman muy lentamente, la influencia del pH (para el caso de los hidróxidos por ejemplo). En general la precipitación es un método conveniente desde el punto de vista económico y si se alcanzan las condiciones necesarias, se pueden precipitar hasta partes por millón. Los puntos desfavorables son la acidez, presencia de otros iones y los disolventes. Además cuando se lleva a la práctica este proceso, se deben remover los precipitados formados y

disponerlos adecuadamente, lo que es generalmente costoso. La adición de sustancias adicionales a la corriente o agua a tratar representa un inconveniente desde el punto de vista ambiental.

3.1.2 Intercambio Iónico

Este es otro método con un éxito considerable para la remoción de metales pesados. Un material de intercambio iónico es un sólido que permite intercambiar cationes o aniones con las sustancias que están a su alrededor, de manera que para remover un metal se requiere el uso de un intercambiador de cationes que trabaje con otro metal o material que done protones. La preferencia del material por un ión en especial en la solución depende de relaciones de equilibrio que a su vez están relacionadas con las concentraciones de los iones metálicos y materiales intercambiadores. Si el valor de la constante de equilibrio no es muy alta entonces puede resultar difícil alcanzar un buen nivel de remoción. Muchas veces se resuelve este problema usando una columna de intercambio, conformada por la matriz empacada, a través de la cual se hace pasar la corriente de líquido a tratar. Las matrices más usadas a nivel industrial son de resinas orgánicas sintéticas, que son materiales poliméricos consistentes en una matriz orgánica y grupos de aniones que atrapan a las especies deseadas mediante fuerzas electrostáticas. El proceso de intercambio iónico puede remover partes por billón si se tiene una cantidad suficiente de matriz, pero por otro lado es difícil tratar soluciones de alta concentración y la matriz puede obstruirse por materiales orgánicos u otros sólidos. Se debe tomar en cuenta también el tiempo de vida de las matrices y las condiciones a las que opera, ya que pueden ser sensibles a cambios en el pH y no siempre son selectivas.

3.1.3 Métodos Biológicos

Por extraño que parezca, en fechas recientes se ha optado por utilizar microorganismos para que degraden los metales no deseados y así retirarlos del agua. Esto ha sido posible gracias a la investigación desarrollada en este campo y a la necesidad de nuevos métodos de limpieza. Ciertos microbios necesitan de algunos metales pesados en su dieta, se conocen cuatro rutas por las cuales acumulan metales pesados:

- Unión a la superficie celular
- Acumulación intracelular
- Precipitación extracelular
- Volatilización

Los tres primeros son ampliamente utilizados a nivel industrial, mientras que el cuarto no está muy bien estudiado. La unión de metales a la superficie celular es el método más simple y funciona como el intercambio iónico, donde participan grupos carboxilato, que actúan como agentes quelantes sobre todo sobre aquellos metales con altas cargas. La acumulación intracelular se refiere a la capacidad de asimilación de ciertos metales de las bacterias lo que hace a esta alternativa un proceso selectivo. El tratamiento biológico ha demostrado ser bastante rápido y selectivo. Una vez que se ha escogido el microbio adecuado en matrices preparadas como las de intercambio iónico, esto permite su aplicación directamente en la corriente. Una tecnología de reciente aparición es la que usa sustancias quelantes producidas por los mismo microorganismos para remover hasta partes por billón de metales. Esta opción es amigable con el ambiente y promete ser de las más exitosas en el futuro. Los factores a controlar para asegurar su buen desempeño son temperatura, pH, el entorno químico que favorezca la eficiencia de los microbios y existe la dificultad de recuperar los metales a partir de los microbios una vez que el proceso ha terminado, esto puede ser costoso.

3.1.4 Ósmosis Inversa

Éste método consiste en poner en contacto el agua conteniendo metales con una membrana semipermeable. Del lado donde están los contaminantes se aplica una alta presión para forzar a las moléculas de agua a pasar a través de la membrana y mientras se filtran los complejos metálicos solvatados. El agua contaminada se concentra cada vez más de metales pesados y el proceso continúa. Es posible recircular el agua que ha circulado mientras se colectan los metales. La ósmosis inversa no produce emisiones, no es necesario agregar otras sustancias, puede tratar soluciones con altas concentraciones. Por otro lado, el equipo es generalmente sofisticado y por lo tanto costoso, las membranas se pueden obstruir fácilmente así que se les debe revisar y dar mantenimiento en forma frecuente.

3.1.5 Celdas Electroquímicas

Las celdas electroquímicas son empleadas para precipitar los metales pesados en solución. Mediante la aplicación de un potencial entre dos electrodos, los iones de los metales se precipitan en el cátodo haciéndolos pasar a su estado de oxidación cero. Una vez que el metal se ha depositado en el cátodo, este puede ser recuperado. Este método posee la ventaja de poder remover altas concentraciones de metal en una sola etapa. El aspecto que se debe considerar cuando se trabaja con celdas electroquímicas es el costo

de operación y las condiciones de seguridad derivadas cuando se trabaja con altos potenciales, lo que obliga a tener un monitoreo constante.

Una vez revisados los métodos más conocidos para combatir la contaminación por metales pesados se debe resaltar que existe uno particularmente efectivo según la situación de que se trate. La elección del proceso adecuado depende principalmente de:

- La ubicación del desecho
- El tipo de metal y su concentración
- Otros contaminantes presentes en el agua
- El nivel de remoción que es requerido
- El costo del proceso de limpieza

A pesar de que la remoción de metales pesados puede llegar a ser cara, las tecnologías trabajan eficientemente y evolucionan continuamente para obtener mejores resultados en el tratamiento de aguas.

3.2 La Ingeniería Electroquímica en la Conservación del Ambiente

Las oportunidades para la tecnología electroquímica se han incrementado desde la década de los ochentas porque fue cuando la sociedad decidió que el ambiente debía ser protegido. Esto resultó del incremento de las restricciones legales y presión social para reducir las emisiones de contaminantes a la atmósfera, descargas a los cuerpos de agua así como la disposición de sólidos en sitios de relleno.

El concepto de responsabilidad continua para todos los materiales de desecho había llegado y así el objetivo para el futuro debía ser la tecnología de "cero efluentes". Por lo tanto apareció la necesidad de nuevos y más limpios productos químicos así como de tecnología para proteger el ambiente de las descargas que de otra manera existirían. Pero como es de suponer, minimizar el daño al ambiente también significa usar energía, yacimientos minerales y recursos naturales de la manera más eficiente y selectiva.

La tecnología electroquímica puede contribuir en muchas maneras a una mejor relación con el ambiente. Estas posibilidades incluyen:

- **Generación más limpia de energía.** Las celdas de combustible ofrecen una manera de convertir combustibles primarios a energía la cual eventualmente podría ser una alternativa para estaciones de poder y máquinas alimentadas con hidrocarburos para automóviles, aviones, etc. Las baterías no son una fuente primaria de energía pero tienen la ventaja de ser una fuente de energía lista para ser almacenada o transportada.
- **Síntesis más limpia y selectiva.** La electrólisis se mantiene como un proceso poco usado para la síntesis de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos. Puede reemplazar reactivos tóxicos y peligrosos, evitar efluentes de difícil manejo y casi siempre usa condiciones poco riesgosas.
- **Generación de Químicos "in situ".** La electrólisis puede convenientemente ser escalada dentro de un amplio rango de posibilidades. Esto da la oportunidad de diseñar pequeñas unidades para la generación de químicos "in situ", evitando de esta forma los peligros de la transportación de químicos como cloro y peróxido de hidrógeno.
- **Mejoramiento de la Calidad del Agua.** Los procesos electroquímicos existen para la remoción de sales de agua así como para la remoción de bacterias, compuestos orgánicos y iones metálicos.
- **Reciclado de Corrientes de Proceso.** Esta tecnología puede, por ejemplo, enfocarse a regenerar reactivos redox, recuperar ácidos y bases de sales o para remover iones metálicos y/o orgánicos de una corriente de proceso. Se puede esperar que la electrólisis contribuya en gran medida al diseño de plantas de cero efluentes en el futuro.
- **Tratamiento de Efluentes.** Existen muchos tipos de celdas y sistemas para la remoción de iones metálicos y orgánicos de efluentes antes de la descarga.
- **Mejoramiento de la Atmósfera.** Nuevamente existen varios tipos de sistemas electroquímicos, por ejemplo para la remoción de gases ácidos de las descargas de gas combustible o de compuestos orgánicos de atmósferas cerradas.

- **Sensores.** Los dispositivos electroquímicos se aplican particularmente bien en sistemas de monitoreo en línea y en equipos para análisis de campo. Los sensores electroquímicos están disponibles para una amplia variedad de gases existentes en atmósferas (O_2 , CO , CO_2 , SO_2 , NO_x , NH_3 , anestésicos, etc.), así como para la medición de pH, gases, iones y compuestos orgánicos en solución.

Todo este abanico de tecnología está inevitablemente basado en cada aspecto de electroquímica fundamental y aplicada. De hecho, el desarrollo de procesos exitosos depende en gran medida de la combinación de:

- La identificación de una oportunidad,
- la selección apropiada de la tecnología electroquímica, y
- un conocimiento de las muchas nuevas celdas y componentes disponibles comercialmente.

En la actualidad, las políticas de desarrollo sustentable demandan mayor cuidado hacia el ambiente. La electroquímica ofrece una opción limpia para resolver problemas en las industrias, ya sea tratando los desechos o efluentes y otra que es desarrollando nuevos procesos más limpios, lo que se conoce como protección ambiental de procesos integrados. Este término se refiere básicamente al reciclaje de material valioso y a la sustitución de procesos que produzcan demasiados desechos por tecnología electroquímica que puede llegar a producir muy pocos desechos o ninguno.

Las ventajas generales de los procesos electroquímicos son:

1. **Versatilidad.** El proceso puede ser una oxidación o reducción, directa o indirecta, se puede trabajar para separar fases, se puede concentrar o diluir, inclusive se pueden diseñar procesos biocidas (para eliminar bacterias, hongos, etc.). Las técnicas electroquímicas pueden servir para tratar sólidos, líquidos o gases, en grandes o pequeñas cantidades.
2. **Eficiencia Energética.** Los procesos electroquímicos generalmente requieren de bajas cantidades de energía, por ejemplo, requiere menos que un proceso de incineración normal. Los factores que pueden afectar la eficiencia en los electrodos pueden ser prevenidas diseñando en función de una distribución de corriente, caída de voltaje adecuada y evitando reacciones secundarias.

3. **Automatización.** Las variables que rigen el funcionamiento de los electrodos como potencial y corriente, pueden ajustarse y facilitar la automatización del proceso.
4. **Costos.** Un diseño adecuado de la celda y los equipos de servicio puede llegar a hacer muy simple y barato el proceso.

Las posibles desventajas de los procesos electroquímicos son:

- **Naturaleza heterogénea.** Las reacciones se llevan a cabo en la interfase del electrodo y del electrolito, que hace a estos procesos dependientes de los **Procesos de Transferencia de Masa y del Área del Electrodo**
- **Otros.** Como la estabilidad de los materiales de la celda frente a medios agresivos y la estabilidad y duración del material del electrodo.

El tratamiento de efluentes y desechos se realiza en la última etapa de los procesos, ya sean líquidos, sólidos o gases, las técnicas pueden ser catódicas o anódicas.

3.3 Tratamiento de Soluciones

En el tratamiento de efluentes, es común que las especies no deseadas estén presentes en una concentración relativamente baja, siendo típico encontrar un valor entre 1-1000 ppm. Tales concentraciones llevan a tener bajas densidades de corriente y, en cualquier caso, muchos diseños de celdas electrolíticas dan solamente una baja conversión de especies electroactivas a producto durante una sola etapa a través de la celda. Por lo tanto, el diseño exitoso de un proceso para el tratamiento de efluentes dependerá de la selección apropiada de una estrategia para obtener una remoción rápida y completa (al menos al nivel requerido) del material tóxico.

El diseño de celdas electrolíticas para dar una alta conversión de especies electroactivas a producto durante una etapa simple a través de la celda está basada en dos conceptos:

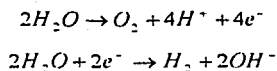
- **El uso de electrodos de tres dimensiones.** Una cámara electrolítica empacada ya sea con partículas conductoras, comúnmente esféricas o irregulares, o un material con una estructura regular de tres dimensiones (fieltro o espuma por ejemplo). El objetivo es crear una relación *área del electrodo/volumen que*

ocuparía el electrolito muy alta dentro de la celda, junto con condiciones de transporte de masa turbulentas dentro del electrodo. En este tipo de celda, es entonces posible controlar la conversión mediante la longitud del electrodo de tres dimensiones a través de la cual pasa la solución.

- **Celdas de Alta Turbulencia.** La otra alternativa es emplear una celda con una relación razonable de *área de electrodo/volumen que ocuparía el electrolito* pero donde las condiciones de transporte de masa sean muy turbulentas, el ejemplo más común de estos sistemas es la celda de cilindro rotatorio.

Existen otras dos alternativas que han sido ampliamente usadas para usar una celda electrolítica para tratamiento de efluentes:

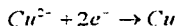
- **Preconcentración de especies electroactivas.** Incluyendo una etapa de concentración previa a la electrólisis, se vuelve posible emplear una amplia variedad de diseños de celdas. Cuando se trata de iones metálicos, la manera usual de tratar la solución es intercambio iónico. El efluente es tratado pasando a través de una columna de intercambio iónico y entonces los iones metálicos son eluidos como una solución más concentrada en un medio propicio para la electrólisis. Varios sistemas comerciales combinan el intercambio iónico y la electrólisis. Típicamente el sistema de intercambio iónico producirá una concentración de ión metálico en el intervalo de de 1 a 10 g/dm³, propicia para la ganancia de metal en una celda bien diseñada. La extracción de solvente es otro procedimiento de preconcentración posible.
- **Electrólisis Indirecta.** En estos sistemas la celda de electrólisis es usada para dotar al efluente con la suficiente concentración de un reactivo redox el cual puede ser transportado a través del efluente y reaccionar con las especies a ser removidas. Claramente, la pareja redox empleada debe ser aceptada desde el punto de vista ambiental. Es necesario reconocer que puede haber grandes diferencias en el desempeño de una celda para el tratamiento de efluentes y una celda operando con soluciones preparadas en el laboratorio. En particular, para que el proceso electrolítico alcance una buena eficiencia de corriente y consecuentemente un bajo consumo de energía, el proceso enfocado a la remoción de material no deseado debe ser la reacción dominante del electrodo. En todos los sistemas acuosos, las reacciones de competencia son las de formación de oxígeno o hidrógeno:



Por otra parte, además de llevar a una pérdida en la eficiencia de corriente, estas reacciones causan un cambio de pH cercano a las superficies de los electrodos y esto puede iniciar reacciones indeseables (formación de iones OH^- en el cátodo pueden dar lugar a la precipitación de iones metálicos como hidróxidos, en vez de precipitarse como metal en la superficie del cátodo). Claramente, la presencia de otras especies electroactivas en la solución, en una concentración mayor a las especies que se desean remover, podría ser catastrófico para la eficiencia de corriente. La habilidad de controlar el potencial puede ser útil, pero, por ejemplo, la presencia de oxígeno en muchos efluentes limita lo que puede ser realizado mediante una reducción catódica. Los agentes complejantes pueden ser también un peligro para los procesos de remoción de iones metálicos. Los ligantes pueden causar una variación fuertemente negativa en el potencial de la pareja M^{n+}/M , y esto puede llevar a incrementar la interferencia de la reducción del agua, oxígeno y otras especies electroactivas. Muchos efluentes contendrán una mezcla de iones metálicos o una mezcla de iones metálicos orgánicos e inorgánicos. Los objetivos de los procesos y las oportunidades de éxito mediante una vía electroquímica dependerán de la composición exacta de la solución y de las circunstancias particulares del caso.

3.4 Remoción de Iones Metálicos

En casi todos los procesos electrolíticos para la remoción de iones de metales pesados, la reacción en el cátodo es la deposición del metal. Por ejemplo:

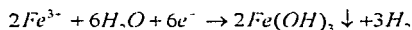


El diseño de procesos para la remoción de iones de metales pesados depende de varios factores. En primer lugar, las razones para introducir los procesos fluctúan entre el interés por el valor del metal recuperado y el requerimiento para cumplir con los límites legales del nivel de iones que serán descargados. Para metales pesados y metales de transición, generalmente se tiene un límite máximo de concentración de menos de 1 ppm y esto tiende a bajar conforme pasa el tiempo. En segundo lugar, el diseño dependerá de si el

objetivo es aislar el metal como hojuela o polvo o si es aceptable para el proceso reciclar el metal dentro del mismo como una solución mucho más concentrada, ya sea lavando el cátodo con una solución apropiada (ácidos por ejemplo), o revirtiendo la polaridad de la celda y disolviendo el metal anódicamente. Adicionalmente, el objetivo del proceso podría ser solamente remover uno o todos los iones metálicos del efluente. Claramente, el valor del metal es más alto para soluciones concentradas mientras que para soluciones diluidas se recurre a estructuras de tres dimensiones. De aquí que no puede haber una celda preferida para todos los metales en todas las situaciones.

La presencia en la solución de agentes acomplejantes, oxígeno y otros electrolitos, complica grandemente la tarea de remover iones de metales pesados y de transición, particularmente cuando el ión metálico está presente en bajas concentraciones. Otra dificultad puede ser la variabilidad en la composición del efluente.

Otra a pesar de que es una alternativa menos común, es precipitar los iones metálicos usando un hidróxido generado catódicamente, por ejemplo:



Tales procesos pueden traer como consecuencia muchos de los problemas anteriormente citados y son una variación de tecnologías ya conocidas. Por otro lado, el metal es formado en su forma menos valiosa y la mínima concentración disponible está determinada por el producto de solubilidad del hidróxido del metal.

3.5 Las Reacciones Electrónicas

Entre los aspectos notorios de las reacciones electrónicas tenemos:

- La reacción electrónica puede llevar ya sea a la oxidación o reducción de especies en solución.
- Las especies electroactivas (y el producto) pueden ser inorgánicos, orgánicos o una biomolécula, pueden tener carga, ser neutrales o pueden ser un gas, un sólido o solubles en el sistema de interés.
- El cambio químico global puede ser alcanzado por una reacción electrónica directa o indirectamente cuando la reacción primaria de transferencia del electrón ocurre entre el electrodo y una especie portadora de la carga (un catalizador para el cambio químico de interés).

- El medio es usualmente acuoso pero puede también estar basado en un disolvente aprótico u otro disolvente orgánico o mezclas de disolventes. Similarmente, los electrodos pueden ser escogidos entre varios materiales incluyendo un metal, carbon, un óxido, una cerámica conductora, etc., y puede ser usado en una, dos o tres formas dimensionales.

El punto inicial para entender las reacciones electrónicas es reconocer que el cambio químico en la superficie del electrodo ocurre via una secuencia de pasos fundamentales. Los procesos y complicaciones que ocurren como etapas en los procesos electrónicos globales se pueden clasificar como sigue:

- *Transporte de materia desde el seno de la solución hasta la capa adyacente a la interfase, por:*
 - Transferencia de materia por migración bajo el efecto del campo eléctrico.
 - Transferencia de materia por difusión provocado por la diferencia de concentración debido al consumo de reactivo.
 - Transferencia de materia por convección si existe algún movimiento macroscópico espontáneo (convección natural) o externo (convección forzada).
- *Adsorción de iones o moléculas en la interfase*
- *Desolvatación, es decir, pérdida de la cáscara de moléculas de agua del solvente.*
- *Transferencia de carga o reacción electroquímica en el electrodo.*
- *Adsorción de los productos de la reacción electroquímica.*
- *Desorción de aquellos.*
- *Transporte de materia o eliminación de los productos de la superficie del metal, por:*
 - Migración, difusión y convección hacia el seno de la solución o hacia el interior del metal (caso de amalgamas).
 - Formación de burbujas de gas.
 - Incorporación a la estructura cristalina del electrodo.

Es necesario tomar en cuenta que la velocidad del proceso global de transformación electroquímica estará controlado por la etapa más lenta. Existen dos situaciones extremas:

- Control por transporte de materia (control difusional)
- Control por reacción electroquímica (control cinético)

Las reacciones redox involucran transporte de masa del reactivo hacia la superficie y del producto lejos de la misma en adición a la transferencia del electrón en la superficie. La mayoría de las reacciones electródicas son mucho más complejas y pueden también involucrar:

- a) Adsorción del reactivo, intermediarios y/o productos en la superficie del electrodo
- b) Reacciones químicas acopladas ya sea en solución como intermediarios son transportados lejos de la superficie del electrodo o mientras los intermediarios son absorbidos sobre la superficie
- c) La formación de nuevas fases, como la de una estructura cristalina en la superficie del cátodo
- d) Múltiple transferencia de electrón. Usualmente las reacciones de transferencia multi-electrón tienen lugar en secuencias donde las transferencias de electrones son separadas por etapas químicas principalmente. Las reacciones de transferencia de electrones entre intermediarios en solución ocurrirán a lo largo de la transferencia heterogénea del electrón en la superficie del electrodo.

Algunas reacciones son, de hecho, muy complejas para que uno espere tener el conocimiento detallado de la ruta de la reacción; hay reacciones que requieren bastantes rupturas de enlaces así como la formación de otros y transferencia de electrones, los mecanismos de este tipo involucrarían reacciones químicas en la superficie del ánodo.

3.6 Los Reactores Electroquímicos

Cuando se habla de reactores electroquímicos se habla de historia. Se tienen datos desde la época de los asirios, quienes usaban formas primitivas de baterías y después de Plinio quien propone una forma de proteger el hierro con un recubrimiento de plomo. El desarrollo de celdas electroquímicas para el control de la contaminación data de la

década de 1960, cuando se dieron avances significativos en materia de ingeniería electroquímica. Hubieron mejores teorías de distribución de potencial y procesos de transferencia de masa, aparecieron nuevos materiales y esto trajo como resultado un estímulo para diseñar electrodos con mejores características.

Mientras que la electroquímica clásica da importancia a los procesos que ocurren en el electrodo como los cinéticos, la ingeniería electroquímica considera más relevante la eficiencia de corriente que refleja la del reactor mismo. Este factor permite saber si el proceso electroquímico es económicamente viable. Con él pueden compararse diferentes electrodos o inclusive la ruta electroquímica contra tecnologías de naturalezas diferentes. Otra gran diferencia entre la electroquímica clásica y la ingeniería electroquímica es el tamaño del electrodo. La primera trabaja con electrodos muy pequeños con área bien definida trabajando bajo condiciones de corriente y transferencia de masa cuidadosamente controladas. La ingeniería electroquímica emplea electrodos donde su gran superficie y actividad varían constantemente mientras se deposita el metal. Esto trae dificultades para mantener un potencial uniforme así como la distribución de la corriente en la superficie del electrodo. Se puede hablar ahora de parámetros bien establecidos para diseñar y operar un reactor electroquímico, como son el control y distribución de potencial y corriente, la transferencia de masa, la influencia de electrocatálisis y el material del electrodo.

En el diseño de un proceso electroquímico para la recuperación de un metal, existen dos grupos de factores principales a considerar: el primero se refiere al diseño del sistema del reactor y el segundo al proceso. El diseño o selección del reactor electroquímico es dependiente del metal y su concentración en la corriente de proceso y el nivel de remoción deseado. Los factores más importantes para diseñar o seleccionar un reactor electroquímico son: la geometría de la celda, el material de los electrodos, el sistema de control de potencial para el electrodo de trabajo, el control de la distribución de la corriente en la superficie del electrodo de trabajo y el modelo y control de las características del sistema en transferencia de masa.

3.7 Los Electrodo de Tres Dimensiones

Los reactores basados en electrodos porosos de tres dimensiones han contribuido sustancialmente al tratamiento de efluentes. Estos electrodos tienen un área muy grande y favorecen un transporte turbulento de materia, estas propiedades ocasionan una tasa de conversión por electrólisis más alta. Además son ideales para remover concentraciones bajas de iones metálicos e incluso de sustancias orgánicas.

Los electrodos de tres dimensiones se pueden clasificar de la siguiente manera:

Electrodos Estáticos

Electrodos Porosos:	Placas perforadas Mallas apiladas Espumas Fibras como paño o fieltro
Electrodos de Lecho Empacado	Granos u hojuelas Microesferas Partículas esféricas Fibras Anillos Raschig Barras o varillas

Electrodos Móviles

Electrodos de Lecho Fluidizado	Microesferas Partículas esféricas
Electrodos de Lecho Móvil	En suspensión Lechos inclinados Lechos vibratorios Lechos difusos Lechos con Flujo Pulsado

Como se puede ver se pueden encontrar estos electrodos en varias formas y con diferentes materiales, muchos existen en carbón y fabricados con metales, dependiendo de las necesidades del proceso. Las celdas se han construido con geometría rectangular y cilíndrica. Se pueden operar ya sea en flujo paralelo o perpendicular respecto al flujo de corriente. Para el caso de los lechos, pueden ser operados:

- Como lechos fijos, cuando están las partículas muy juntas y en contacto.
- Como lechos fluidizados, cuando están en continuo movimiento.

El desarrollo de este tipo de reactores ha sido punto de atención en la investigación de la ingeniería electroquímica.

CAPÍTULO 4
RECUPERACIÓN DE MERCURIO
VÍA ELECTROQUÍMICA

4. RECUPERACIÓN DE MERCURIO VÍA ELECTROQUÍMICA

4.1 Desarrollo Experimental

Se trabajó con una muestra de jales¹ proveniente del estado de Zacatecas. En estos lugares la actividad minera dejó residuos de mercurio como resultado de la extracción de oro y plata por amalgamación desde tiempos de la Colonia. La muestra proviene del área donde una empresa beneficia los jales para recuperar mercurio y plata para remediar los suelos y destinarlos a uso agrícola.

En la Presa de Pedernalillo, lugar contaminado también dentro del área conurbada de la ciudad de Zacatecas se estima que existen mayores concentraciones de mercurio en los lodos, ya que ésta fue secada.

El estudio experimental se enfocó a identificar los principales cationes en la muestra de suelos, para aplicar una técnica de ingeniería electroquímica en su remoción. Las técnicas analíticas aplicadas para estimar dicha composición fueron: pruebas cualitativas, microscopía electrónica y polarografía de muestreo (equivalente a la polarografía clásica).

La técnica de polarografía de muestreo posee un límite de detección (10^{-5} M) y una sensibilidad adecuados para una reacción como la de reducción de mercurio donde se conoce funciona muy bien un electrodo de gota de mercurio. Además éste método da información acerca de posibles complejos existentes en la muestra analizada. En el caso de existir mercurio en forma orgánica, su reducción sería más complicada.

¹ Jales: Tierras con contenido de metales (en este caso mercurio, plata, plomo), producto de actividad minera..

4.1.1 Análisis por pruebas cualitativas

Se trataron tres porciones de 2 gramos de muestra sólida por separado con:

- a) Agua
- b) Ácido nítrico concentrado
- c) Agua Regia: ácido nítrico con clorhídrico concentrados

Se dejó cada muestra de jales por 2 horas con agitación moderada para que alcanzara el equilibrio, excepto la atacada con agua, que se dejó 48 horas. Se realizaron pruebas cualitativas para la identificación de iones metálicos.

Los resultados de las adiciones permitieron apreciar la precipitación de yoduros amarillos, lo que indica la presencia de plata y/o arsénico. La formación de tiocianatos rojos indica la presencia de hierro. Estas pruebas no mostraron la presencia de otros metales de transición.

4.1.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

Se preparó una muestra para ser analizada por la técnica de microscopía electrónica de barrido. La fotografía (Figura 4.1) muestra una serie de granos de diferente tamaño, forma, composición y origen, característica de sedimentos, que se sabe por experiencia, corresponden típicamente a silicoaluminatos de calcio magnesio y hierro con una cantidad considerable de arsénico, también existe algo de plata y plomo. En estos resultados y por éste método no se encontró mercurio, si hubiese, su concentración sería menor al 0.0001%.

La composición promedio de los 14 granos muestreados (ver figura 4.1), indica las siguientes cantidades en % en peso:

ELEMENTO	COMPUESTO	INTERVALO % PESO
Sodio	Na ₂ O	Entre 0 y 0.778
Magnesio	MgO	Entre 1.396 y 5.034
Aluminio	Al ₂ O ₃	Entre 9.434 y 22.916
Silicio	SiO ₂	Entre 44.381 y 78.776
Azufre	SO ₃	Entre 0 y 1.863
Potasio	K ₂ O	Entre 1.067 y 5.616
Calcio	CaO	Entre 1.427 y 26.629
Titanio	TiO ₂	Entre 0.219 y 2.187
Cromo	Cr ₂ O ₃	Entre 0 y 0.429
Hierro	FeO	Entre 4.891 y 15.868
Arsénico	As ₂ O ₅	Entre 0.716 y 2.572
Plata	Ag ₂ O	Entre 0 y 1.453
Mercurio	HgO	0
Plomo	PbO	Entre 0 y 1.575

Nótese los porcentajes de Arsénico, Plata y Plomo, que son a partir de aquí las especies de interés.

4.1.3 Análisis por Polarografía

La polarografía clásica (corriente directa) permitió detectar tres señales en las curvas obtenidas, que indican la presencia de arsénico en mayor cantidad que la plata y el plomo. Para todas las determinaciones se utilizó un electrodo de gota de mercurio.

No se encontró señal alguna por éste método que indicara la existencia de mercurio en las muestras de jales. Para trabajar con el objetivo de esta tesis que es el tratamiento de muestras con mercurio, se procedió a trazar varios polarogramas para disoluciones patrón de mercurio con el objeto de:

- a) Apreciar la región de potencial donde es posible reducir el mercurio y recuperarlo,
- b) verificar la posibilidad de cuantificarlo

A título de ejemplo se presenta en la Figura 4.2, un polarograma típico obtenido con una muestra de jales atacada con agua regia, donde se observan las tres señales principales obtenidas y atribuidas a: plata Ag (I) (a un potencial cercano a -1860 mV), plomo (II) (a un potencial cercano a -1900 mV) y arsénico (V) (a un potencial cercano de -1950 mV). Los valores se midieron en las mesetas de cada señal de acuerdo al criterio de esta técnica de análisis.

Las concentraciones halladas por éste método para plata, arsénico y plomo son las siguientes:

<i>ELEMENTO</i>	<i>CONCENTRACIÓN (% EN PESO)</i>
Arsénico	0.75 %
Plata	0.0027%
Plomo	0.0023%

En la Figura 4.3, se muestra un polarograma típico de una disolución de Hg (II) preparada a partir de la muestra de jales, conteniendo las especies mencionadas, añadiendo solución patrón de mercurio para detectar su señal bajo la influencia de las demás. En la curva se alcanza una densidad de corriente máxima o corriente límite para una valor de potencial de -0.3 V. Para un potencial de -0.4 V, se estima que la curva de potencial de reducción del mercurio se encuentra y traslapa con la curva de potencial de reducción de la plata. Esto nos indica que sería factible reducir el mercurio en el intervalo antes mencionado (-0.3 a -0.4 V) e igual a 100 mV. Este potencial será utilizado para realizar un cálculo inicial del potencial necesario para diseñar la celda electroquímica. Dado que el electrodo de análisis es de gota de mercurio y el de la celda será de otro material, el potencial hallado sirve como una primera aproximación. Para valores de potencial de reducción menores a -0.4 V se obtendría sucesivamente una amalgama con la plata, luego con el plomo y por último con el arsénico. Esto presenta la alternativa de separar varios contaminantes a la vez o bien se puede enfocar a uno en particular.

Falta

Página

68 |

Substance-UR-Curve: Subst1-00-smoothed (ground UR: 00)

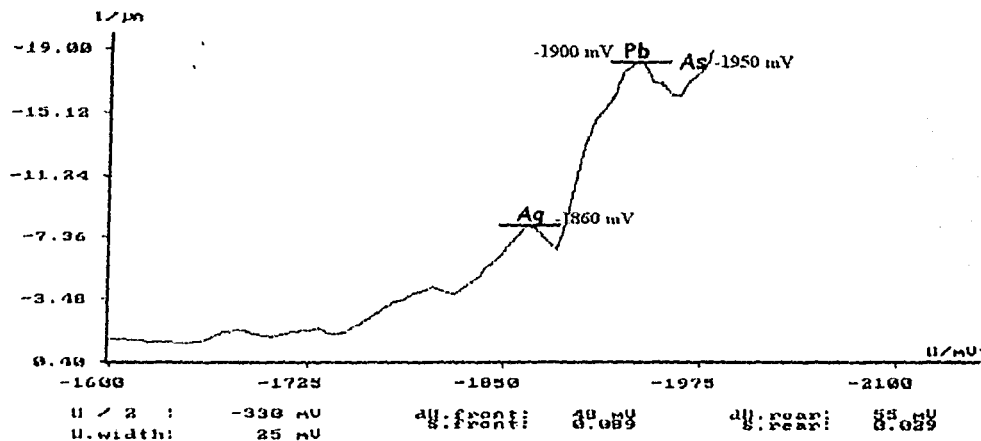


Figura 4.2. Polarograma con señales obtenidas para Ag, Pb, As.

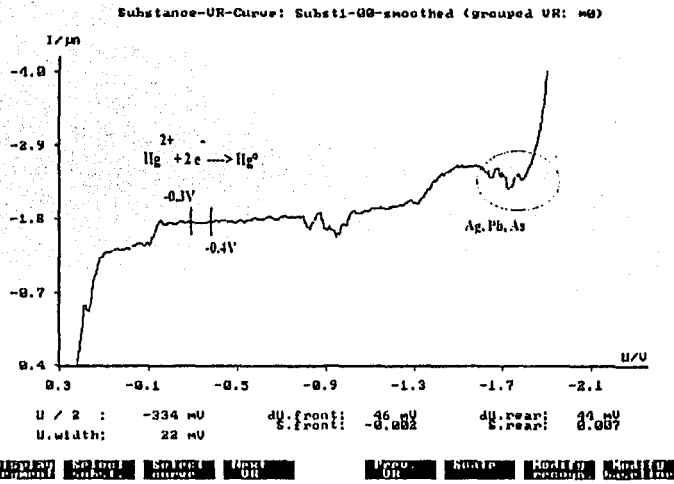


Figura 4.3. Polarograma Tipo con señal de Hg.

La cuantificación de los principales metales contenidos en la muestra de jales de Zacatecas se realizó de la siguiente manera:

Dos gramos de muestra se atacaron con 10 mL agua regia y del sobrenadante se tomó 1 mL que se colocó en un matraz volumétrico de 10 mL y se llevó a la marca con agua destilada. Esto constituyó la solución problema.

Para ilustrar la presencia de mercurio en la muestra trabajada, se adicionó una disolución patrón de mercurio y se obtuvieron señales para este metal. Se trabajó con muestras de

- Ataque con agua regia, usado para el tratamiento estadístico de arsénico,
- agua, usado para el tratamiento estadístico de mercurio, plata y plomo.

4.2 Resultados

De la Figura 4.3, la curva que muestra una reacción de reducción, indica que se puede hacer una separación del mercurio, y como se sitúa en un potencial de reducción semejante a la plata (alrededor de 800 mV con electrodo de hidrógeno), podría recuperarse selectivamente mediante la quelación de uno de los metales o bien, se podrían recuperar ambos como una amalgama. El valor de 100 mV basado en un electrodo de gota de mercurio, servirá como aproximación.

Se presenta la oportunidad de recuperar también el arsénico y el plomo, que son de igual forma especies tóxicas, esto, en su intervalo de potencial correspondiente. Se puede decir con los resultados obtenidos de los polarogramas, que para remediar un caso de contaminación de aguas por vía electroquímica, se podrían remover primero todos los metales y luego se procedería a tratar la remoción de cada uno de ellos por separado, una vez con el agua libre de ellos. También existe la opción de separar cada uno a la vez, trabajando en el intervalo de potencial que le corresponde.

Respecto a los resultados de los análisis de jales, se conoce por estudios recientes (Manrique. D., Vite A., 2000), que en la zona conurbada de la ciudad de Zacatecas hay niveles entre 168 y 200 ppm de mercurio y entre 30 y 40 ppm del metal en jales profundos. Los análisis que citan los autores de esta referencia fueron por la técnica de absorción atómica y por copelación. Los estudios que hicieron por absorción atómica no dieron resultados favorables porque el límite de detección de esta técnica es sobre el 5%.

Nuevamente se ve una influencia en la concentración respecto a la zona que se muestrea y en este caso también repercute el método analítico que se utiliza. Se sabe por experiencia de investigadores de la Universidad de Zacatecas que los niveles que existían en la Presa de Pedernalillo (sitio donde se podría aplicar un proceso electroquímico), alcanzaban el orden de 1000 ppm cuando estaba llena. Así que el comportamiento general que se observa es que existe mayor concentración en aguas que en lodos.

4.3 Diseño de un Reactor Electroquímico Poroso Percolado Pulsado (E3P) para la remoción de mercurio a partir de soluciones acuosas.

4.3.1 Consideraciones

Para el diseño teórico de este reactor se considerará el caso de un cuerpo de agua como la Presa de Pedernalillo en Zacatecas, Zacatecas. Desde la época de la Colonia fueron descargados en este lugar desechos provenientes de los procesos circundantes de extracción de oro y plata por amalgamación. Esta presa fue secada, acción que tornó el problema de contaminación por mercurio hacia los lodos. Los proyectos políticos del estado basados en recomendaciones de la Comisión Nacional del Agua han planteado la posibilidad de volverla a inundar, situación que sería de sumo interés porque se podría aplicar un tratamiento electroquímico para recuperar el mercurio a partir de las aguas que es el caso más común y preocupante, como se ilustró en el capítulo 2. Aún así, es el interés para este trabajo la recuperación de mercurio encontrado en agua, pues como se mostró anteriormente es un problema que se presenta en muchos cuerpos de agua en México y el mundo. En las Figuras 4.5 y 4.6 se presentan mapas con la situación geográfica de la zona conurbada de la ciudad de Zacatecas y se puede apreciar la Presa de Pedernalillo.

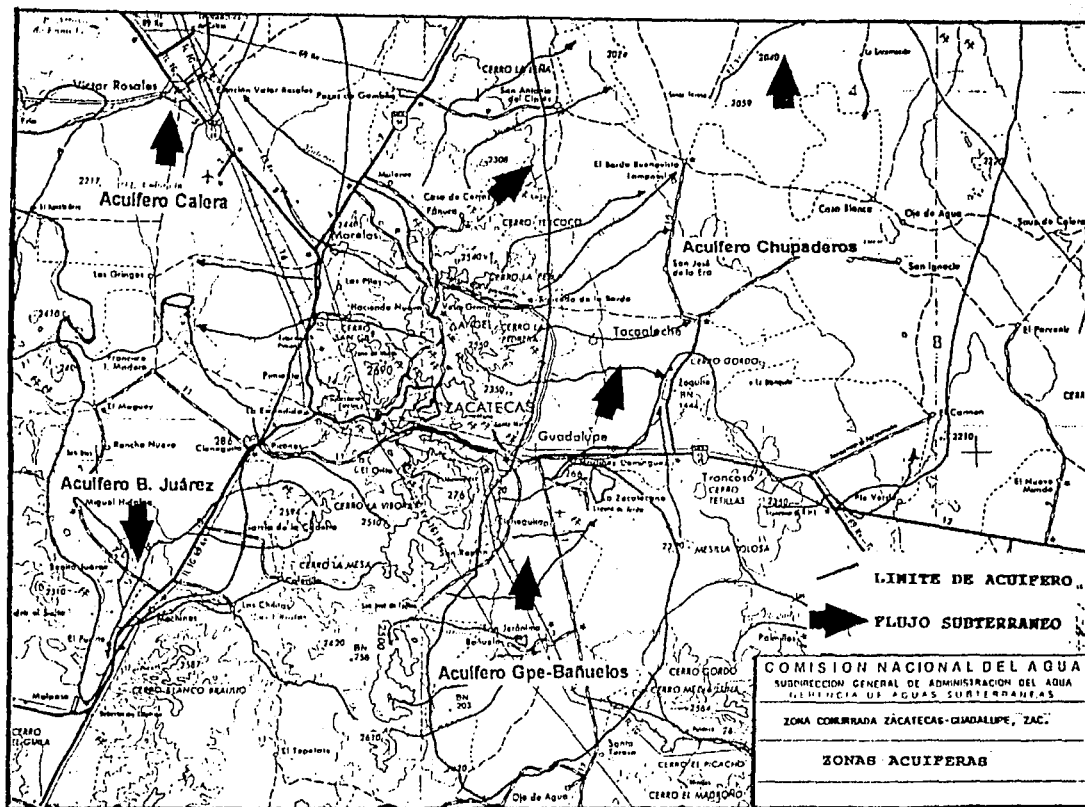
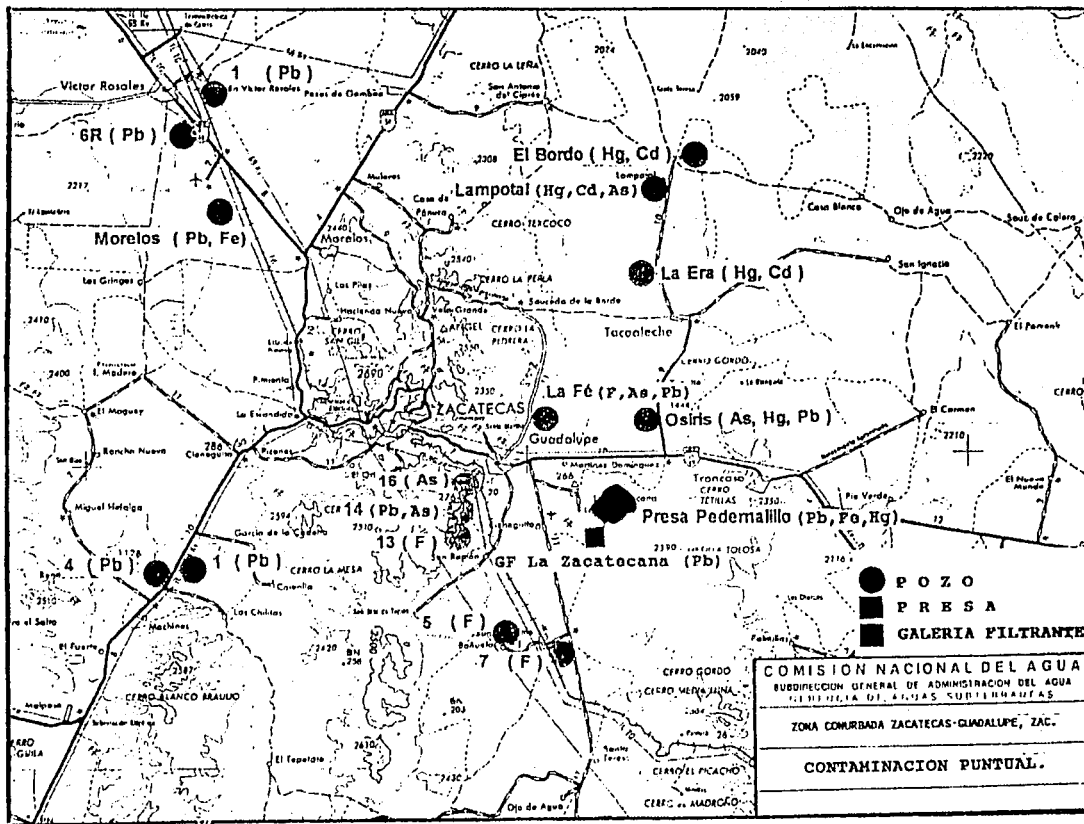


Figura 4.5. Zonas Acuíferas de la Zona Conurbada Zacatecas-Guadalupe.



gura 4.6. Contaminación Puntual. Zona Conurbada Zacatecas-Guadalupe.

La Figura 4.5 contiene información sobre las zonas acuíferas de esta zona, marca los límites que abastecen y los flujos subterráneos que pueden en un momento dado esparcir los contaminantes a lugares vecinos y complicar la situación de contaminación. La figura 4.6 a su vez ilustra los lugares concretos donde existe contaminación por metales como mercurio, plomo, cadmio, hierro, y no metales como arsénico. Estos contenidos confirman los resultados hallados por el análisis realizado. Es importante remarcar que todos estos lugares contaminados por metales están dentro de una zona poblada y con actividad agrícola, por lo que la necesidad de remover dichos metales se hace patente al saber los efectos nocivos que tienen en cualquier asentamiento humano. Se han realizado trabajos sobre la remediación de suelos contaminados con mercurio (Manrique, D., Vite A., 2000), al respecto existen empresas en la ciudad de Zacatecas, que se dedican a esta actividad, aunque sus métodos son básicamente de adición de químicos.

En un caso típico de contaminación grave por mercurio existen concentraciones del orden de miles de partes por millón (ppm) en aguas. El diseño teórico de este reactor tomará una concentración de 1000 ppm considerando que es un valor resultante del equilibrio entre las fases sólida (lodos) y líquida (agua) y de las entradas y salidas de material referentes al ciclo del mercurio. Para la presa de Pedernalillo se podría suponer un nivel de contaminación semejante y con ello diseñar la técnica de tratamiento adecuado.

4.3.2 Diseño de un Reactor Electroquímico E3P de lecho fijo radial con geometría cilíndrica.

Existen diversos reactores para recuperar metales pesados de aguas, un ejemplo de celda típica para este fin es la Celda AKZO (Figura 4.7).

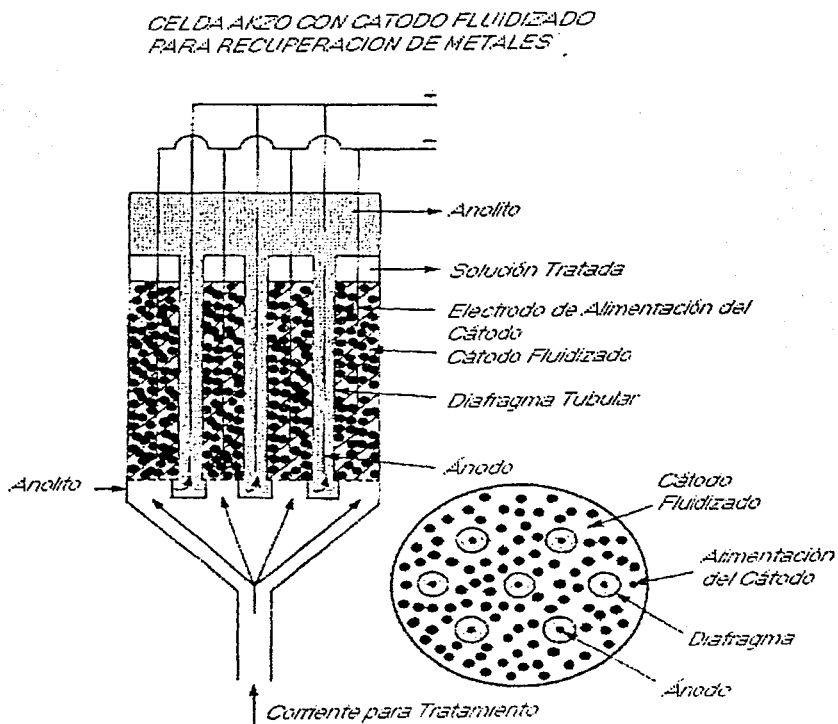


Figura 4.7. Celda Electroquímica AKZO para remover metales.

Este tipo de celda se utiliza en la industria del proceso cloro-álcali para recuperar mercurio en cantidades del orden de partes por millón (ppm), sus ventajas radican en el gran área que tiene por unidad de volumen, debida su cátodo fluidizado (Pletcher, D. "Industrial Electrochemistry", 1982).

Con el fin de incrementar la recuperación de mercurio, se ha escogido un modelo de reactor E3P (Electrodo Poroso Percolado Pulsado), que permitirá alcanzar recuperaciones mayores que las demás celdas por las siguientes razones:

- Incrementará la transferencia de masa debido a la pulsación del líquido.
- No se solidifica la matriz (las esferas siguen siendo partículas sólidas individuales).
- Se logran tiempos de residencia grandes, es decir, existen caudales de alimentación pequeños con turbulencia en el flujo gracias a la pulsación.

El reactor será como el mostrado en la Figura 4.8.

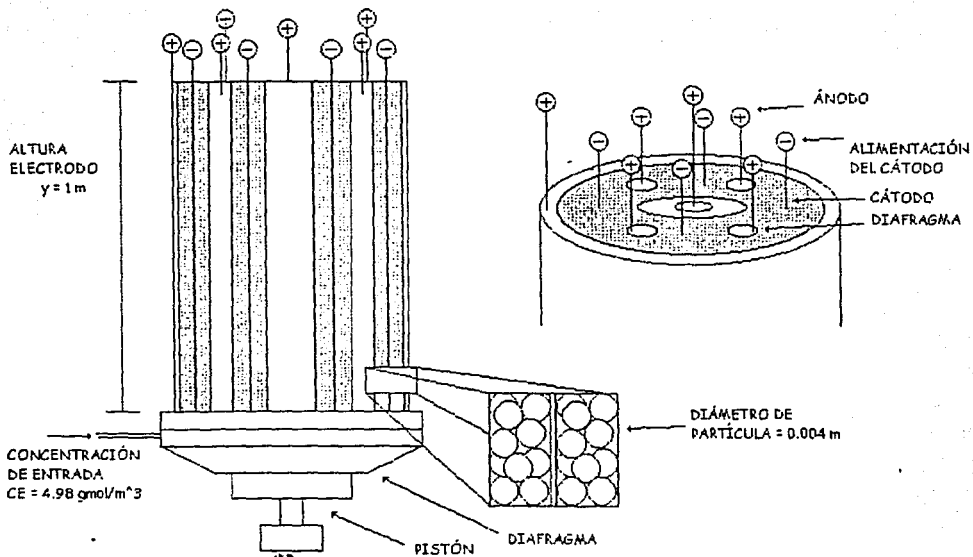


Figura 4.8. Diseño de reactor para recuperar mercurio de soluciones acuosas.

El diseño de todo reactor electroquímico debe tomar en consideración las características de la solución con que se trabaja, los procesos de transferencia de masa y el volumen a tratar. A continuación se dan las condiciones y propiedades sobre las que se diseñará un reactor poroso percolado pulsado (E3P) de lecho fijo radial de geometría cilíndrica.

Los potenciales redox a 25°C y 1 atm de presión, relativos a un electrodo estándar de hidrógeno son:

	E^0 (V)
$Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg$	+0.851
$2Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg_2^{2+}$	+0.920
$Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow 2Hg$	+0.797
$Hg_2(CH_3COO)_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2(CH_3COO)^-$	+0.511

Los potenciales estándar muestran que la especie divalente de mercurio se puede reducir a la metálica alrededor de los 800 mV. Si se desea recuperar mercurio se deberá encontrar el potencial al que se reduce la especie que nos interesa bajo las condiciones de la muestra trabajada, considerando el electrodo empleado. De el análisis de la sección anterior (Figura 4.3), se utilizará un $\Delta E = 100$ mV como un valor aproximado para diseñar.

Temperatura ambiente (25 °C) y Presión 1 atm.

Coeficiente de Difusividad " D_{AB} "	$1.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Viscosidad Cinemática	$1.24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Conductividad iónica del electrolito	$6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

Fuente : Polcaro, A., Palmas, S. "Flow-by porous electrode for the removal and recovery of heavy metal pollutants". Institute of Chemical Engineers, Rugby UK.

Para el valor de velocidad de pulsación en el reactor se deben considerar:

$a =$ amplitud = 0.05 m

$f =$ frecuencia = 0.33 s^{-1}

$V =$ velocidad de alimentación = $1 \text{ cm/s} = 0.01 \text{ m/s}$

Con las ecuaciones para las velocidades de pulsación:

$$U^+ = V + 4 * a * f = 0.01 \text{ m/s} + 4(0.05 \text{ m})(0.33 \text{ s}^{-1}) = 0.076 \text{ m/s}$$

$$U^- = V - 4 * a * f = 0.01 \text{ m/s} - 4(0.05 \text{ m})(0.33 \text{ s}^{-1}) = 0.056 \text{ m/s}$$

$$\bar{V} = \frac{U^+ + U^-}{2} = \frac{0.076 \text{ m/s} + 0.056 \text{ m/s}}{2} = 0.066 \text{ m/s}$$

\bar{V} = velocidad promedio de pulsación en el reactor = 0.066 m/s

La ecuación propuesta para lechos constituidos de partículas esféricas (Enriquez-Granados, et.al., 1982) para calcular el coeficiente de transferencia de masa " k_d " es la siguiente:

$$\frac{\bar{k}_d}{\bar{V}} * Sc^{2/3} = 1.88 * Re_p^{-0.55}, \text{ para } 18 < Re_p < 325$$

Enriquez-Granados, M.A., Hutin, D. and Storck, A.

donde:

Sc = Número de Schmidt

Re_p = Número de Reynolds de partícula (diámetro de partícula d_p = 0.004 m)

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} = \frac{1.24 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}}{1.0 * 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}} = 1240$$

$$Re_p = \frac{\bar{V} * d_p}{\nu} = \frac{(0.066 \text{ m/s})(0.004 \text{ m})}{1.24 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}} = 212.90$$

Con el despeje se obtiene un coeficiente de transferencia de masa de:

$$\bar{k}_d = \frac{1.88(212.9)^{-0.55}(0.066 \text{ m/s})}{1240^{2/3}} = 5.6354 * 10^{-5} \text{ m/s}$$

Para un reactor de mezclado perfecto con geometría cilíndrica se propone la siguiente ecuación para calcular la caída de potencial (Eisenberg, et.al., 1954). Es en este punto en que se utilizará el valor de caída de potencial resultante de la interpretación de la curva de la Figura 4.3, es decir, $\Delta E = 100$ mV. Servirá para determinar el espesor de depósito "L" que se podrá obtener en nuestro reactor:

$$\Delta E(y) = \frac{v_e * F * k_d * S_e * C_{HgE}}{\gamma} * L^2 * [1 + k_d * S_e * t_{res}]^{-1}$$

Donde:

ΔE = Caída de potencial en la celda = 100 mV = 0.1 V

v_e = número de equivalentes intercambiados en la reacción de reducción de Hg^{2+} a Hg^0
= 2 eq/gmol

F = Constante de Faraday = 96500 C/eq

k_d = Coeficiente de transferencia de masa = $5.6354 * 10^{-5}$ m/s

S_e = Superficie del electrodo (para una porosidad $\varepsilon = 0.38$ y diámetro de partícula $d_p = 0.004$ m) = $930 \text{ m}^2/\text{m}^3$, calculada a partir de la ecuación:

$$S_e = (1 - \varepsilon) \frac{6}{d_p} = (1 - 0.38) \left(\frac{6}{0.004 \text{ m}} \right) = 930 \text{ m}^2 / \text{m}^3$$

C_{HgE} = Concentración de mercurio a la entrada = 1000 ppm = 4.98 gmol/m³

γ = Conductividad iónica del electrolito = $6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

Para una altura de electrodo $y = 1$ m y velocidad de alimentación $V = 0.01$ m/s, el tiempo de residencia t_{res} es:

$$t_{res} = \frac{y}{V_{alim}} = \frac{1 \text{ m}}{0.01 \text{ m/s}} = 100 \text{ s}$$

Se despeja el espesor de depósito:

$$L = \sqrt{\frac{\Delta E * \gamma * [1 + k_d * S_e * t_{res}]}{v_e * F * k_d * S_e * C_{HglE}}}$$

$$L = \sqrt{\frac{0.1V * 6\Omega^{-1}m^{-1} * [1 + (5.6354 * 10^{-5} m/s)(930m^2 / m^3)(100s)]}{(2eq / gmol)(96500C / eq)(5.6354 * 10^{-5} m/s)(930m^2 / m^3)(4.98gmol / m^3)}}$$

De donde se obtiene un espesor de depósito $L = 8.62 * 10^{-3} m = 8.62 mm$

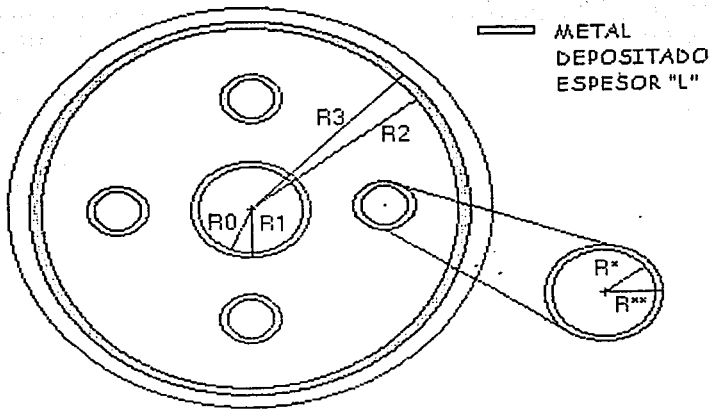
Este valor indica el espesor de la capa de amalgama mercurio-metal (por ejemplo plata), que probablemente se formará y que se depositará en las paredes de las partículas esféricas que constituyen el electrodo. Para aumentar la recuperación se disponen 6 ánodos:

- 1 ánodo central de radio $R_0 = 4 cm = 0.04 m$
- 1 ánodo concéntrico ubicado en la pared del reactor de radio $R_2 = 14 cm = 0.14 m$
- 4 ánodos localizados alrededor del centro cada uno con radio $R^* = 2 cm = 0.02 m$

Considerando que el espesor de depósito es de 8.62 mm, se tiene que los radios alrededor de cada uno de los ánodos son:

- Radio de depósito alrededor del ánodo central $R_1 = 4.862 cm = 0.04862 m$
- Radio de depósito alrededor del ánodo ubicado en la pared $R_3 = 14.862 cm = 0.14862 m$
- Radio de depósito alrededor de cada ánodo menor $R^{**} = 2.862 cm = 0.02862 m$

Esto se queda ilustrado a continuación:



El volumen depositado es calculado a partir de:

$$V_p = [(R_1^2 - R_0^2) + (R_3^2 - R_2^2) + 4(R^{**2} - R^{*2})] * \pi * y$$

$$V_p = [(0.0469^2 m - 0.04^2 m) + (0.1468^2 m - 0.14^2 m) + (0.0268^2 m - 0.02^2 m)] * \pi * 1m$$

$$V_p = \underline{1.5482 * 10^{-2} m^3 = 15482 cm^3}$$

Para calcular la producción del reactor, se debe conocer la superficie del lecho de partículas (con una superficie específica $S_e = 930 m^2/m^3$):

$$S_p = S_e * V_p = (930 m^2 / m^3)(1.5482 * 10^{-2} m^3)$$

$$\underline{S_p = 14.3987 m^2}$$

La densidad de corriente en la celda está dada por:

$$i_L = v_c * F * k_d * C_{Hg^{2+}} = (2eq/mol)(96500C/eq)(5.6354 * 10^{-5} m/s)(4.98 gmol/m^3)$$

$C_{Hg^{2+}}$ = Concentración de mercurio en el seno de la solución = 4.98 gmol/m³

Obteniéndose $i_L = 54.1641 A/m^2$

La intensidad de corriente se calcula a partir de:

$$I = i_L * S_p = (54.1641 A/m^2)(14.3987 m^2)$$

resultando $I = 779.89 A$

La recuperación de mercurio que se podrá alcanzar en un reactor de este tipo con las condiciones y propiedades mencionadas será:

$$Producción = \frac{I}{v_c * F} = \frac{779.89 A}{(2eq/gmol)(96500C/eq)}$$

donde $Producción = 4.0409 * 10^{-3} gmol/s$, que se puede extrapolar a :

TIEMPO DE PRODUCCIÓN	PRODUCCIÓN
HORA	2.918 kg
DIA	70.03 kg
MES	2100.97 kg

Cabe mencionar que para cada caso donde se aplique un proceso de este tipo se deberán realizar los análisis correspondientes para conocer las propiedades de la solución y establecer las condiciones de operación y características del reactor, sobre todo lo que se refiere a la caída de potencial necesaria para recuperar determinado metal o metales. Mediante técnicas de electroquímica analítica se pueden obtener las curvas para las especies presentes y decidir cuáles se recuperarán, ya sea en forma separada o como amalgama. La conveniencia de estas alternativas se podrá apreciar mejor realizando experiencias en celdas de equipos piloto.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

La contaminación por mercurio ha alcanzado un nivel preocupante alrededor del mundo, situación que con las medidas ambientales actuales requiere de soluciones eficaces dentro de un marco tecnológico accesible a todo tipo de países. Este metal es peculiarmente difícil de tratar ya que su ciclo es complejo dependiendo del sistema que se trate y se puede hallar tanto en aire, agua, suelos o como especie orgánica o inorgánica.

La ingeniería electroquímica es una de varias opciones, sus ventajas radican básicamente en su nula agresividad al ambiente y un solo reactivo, el electrón. Dentro de los últimos desarrollos de esta disciplina están los reactores E3P, que son reactores de volumen que favorecen los procesos de transferencia de masa con pulsaciones. Entre varios diseños para la recuperación de metales pesados sobresalen estos reactores ya que su alta superficie por unidad de volumen además del efecto de las pulsaciones, proporcionan mejores rendimientos.

Los análisis realizados en la muestra de jales de Zacatecas demuestran la importancia de llevar a cabo muestreos en diferentes zonas y a diferentes profundidades, ya que la composición de estas tierras varía grandemente con el lugar de muestreo y de ello dependerá encontrar unas especies u otras. Esto es lógico si se toma en cuenta que las descargas de desechos por actividad minera se remontan a la época de la Colonia, y su distribución no se ha determinado con precisión debido a las dimensiones del área afectada. Es por lo tanto imperante para remediar este tipo de problemas que se desarrolle un proyecto para muestrear y elaborar un mapa que muestre con concentraciones las zonas contaminadas, así como los posibles movimientos del contaminante propiciados por factores climáticos, antropogénicos, etc. Una vez realizado esto, sería más fácil atacar los diferentes lugares afectados.

El método de análisis es igualmente relevante para estimar el impacto de la situación de contaminación. Las técnicas actuales son muy eficaces y siguen en mejora, sin embargo algunas pueden tener límites de detección menores que hacen la diferencia para conocer el nivel de metal en el lugar. También se debe mencionar que las concentraciones en un cuerpo de agua y lodos varían grandemente, comenzando porque en un medio acuoso se dan más cambios entre las especies de mercurio, esto indica que para obtener datos veraces sobre un caso como el de la Presa de Pedernalillo en Zacatecas, se deben

recrear de la mejor forma posible las condiciones de un sistema acuoso en contacto con lodos, ambos contaminados.

El proceso a aplicarse en una situación de contaminación como esta deberá tomar en cuenta las diferentes especies y por ende compuestos de mercurio, desde cinabrio (sulfuro de mercurio), hasta compuestos orgánicos (metil-mercurio). Actualmente los procesos son de extracción por lixiviación, que involucra la adición de tiosulfato de calcio y una reacción ulterior en contacto con cobre. Un reactor electroquímico podría ser empleado en lugar de estas técnicas para recuperar el mercurio y otros metales como plata, arsénico, plomo, con la opción de obtenerlos todos juntos como amalgama o bien cada uno por separado a un potencial específico.

El diseño teórico del reactor E3P presentado destaca por involucrar en su ecuación para caída de voltaje el término de tiempo de residencia, esto no aparecía en otras ecuaciones, lo que podría arrojar datos menos precisos. Como se trata de una ecuación para un reactor de mezclado perfecto, funciona adecuadamente para un reactor que mantiene una concentración constante resultado de las pulsaciones, como es un E3P. El arreglo de ánodos incrementa grandemente el volumen de metal recuperado, al incorporar un ánodo que cubre prácticamente todo el perímetro del reactor y otros cuatro alrededor del central, el espesor de depósito disponible se aprovecha mejor en una geometría cilíndrica.

Se puede decir finalmente que la alternativa electroquímica es altamente recomendable para casos como el de tratamiento in situ de aguas contaminadas con mercurio y también se puede insertar dentro de un proceso de beneficio de jales donde sustituiría las etapas de adición de químicos para remover dicho metal.

Expectativas

Este trabajo fue una primera aproximación resultado de la información disponible en la literatura y de una muestra de jales obtenida en campo para el análisis teórico de una celda o reactor electroquímico con el objeto de recuperar mercurio como amalgama.

Como siguiente paso, se recomienda continuar con un trabajo de investigación experimental más profundo enfocado a la recuperación selectiva del mercurio y de las otras especies halladas en los jales analizados. El presente trabajo podrá resultar en el futuro diseño de un proceso de separación que emplee varias operaciones unitarias.

BIBLIOGRAFÍA

1. Coeuret, F. "Introducción a la Ingeniería Electroquímica". Editorial Reverté S.A. Barcelona, 1992.-
2. <http://www.infoplease.com/ce6/sci/A0832757.html>
3. Gran Enciclopedia Larousse. Tomo séptimo. Primera Edición, Barcelona, España. Editorial Planeta, S.A., 1980. P 167,168.
4. <http://www.oldmogotown.com.au/stamper.html>
5. Chang, Raymond. Química. Primera Edición en Español, McGraw Hill, 1994.
6. "Brazil Gold Mining and Environment (BRAGOLD Case)". www.american.edu/TED/bragold.htm
7. Villas Bôas, R.C. "The mercury problem in the Amazon due to gold extraction". Journal of Geochemical Exploration 58 (1997), pp. 217-222.
8. Ullmann's. "Encyclopedia of Industrial Chemistry". Fifth Edition. Federal Republic of Germany, 1989. pp. 506, 117.
9. Maurice-Bourgoin, L., Quiroga, I., Chincheros J., Courau P., "Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian Populations". The Science of Total Environment, 260 (2000), pp. 73-86.
10. Veiga, M., Meech J., "Heuristic approach to Mercury pollution in the Amazon". www.mining.ubc.ca/faculty/meech/tms2.htm
11. Rytuba, J., "Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact". The Science of Total Environment, 260 (2000), pp. 57-71.
12. Whyte, D., Kirchner, J., "Assesing water quality impacts and cleanup effectiveness in streams dominated by episodic mercury discharges". The Science of Total Environment, 260 (2000), pp. 1-9.
13. Domagalski, J. "Ocurrence and transport of total mercury and methyl mercury in the Sacramento River Basin, California". Journal of Geochemical Exploration, 64 (1998), pp. 277-291.
14. Balogh, S., Meyer M. "Diffuse and point source mercury inputs to the Mississippi, Minnesota, and St. Croix Rivers". The Science of Total Environment, 213 (1998), pp.109-113.
15. Cossa, D., Martin, J. "The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean". Deep-Sea Research II, 44 (1997), No. 3-4, pp. 721-740.

16. Bilinski, H., Kwokal, M., Wrischer, M., Branica, M. "Mercury distribution in the water column of the stratified Krka River estuary (Croatia): Importance of natural organic matter and of strong winds". *Wat. Res.*, 34 (2000) No. 7, pp. 2001-2010. Elsevier Science Ltd.
17. Pempkowiak, J., Cossa, D., Sikora, A., Sanjuán, J. "Mercury in water and sediments of the southern Baltic Sea". *The Science of the Total Environment*, 213 (1998), pp. 185-192.
18. Degetto, S., Schintu, M., Contu, A., Sbrignadello G. "Santa Gilla lagoon (Italy): a mercury sediment pollution case study. Contamination assessment and restoration of the site". *The Science of the Total Environment*, 204 (1997), pp. 49-56.
19. Bellander, T., Merler, E., Ceccarelli, F., Boffetta, P. "Historical Exposure to Inorganic Mercury at the smelter works of Abbadia San Salvatore, Italy". British Occupational Hygiene Society, published by Elsevier Science Ltd., 1998.
20. Pereira, M., Duarte, A., Millward, G., Abreu, S., Vale, C. "An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the lagoon of Aveiro (Portugal)". *Water Science Technology*, 37 (1998) No. 6-7, pp. 125-130. Publicado por Elsevier Science Ltd.
21. Abreu, S., Pereira, M., Duarte, A. "The use of mathematical model to evaluate mercury accumulation in sediments and recovery time in a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)". *Water Science Technology*, 37 (1998), No. 6-7, pp. 33-98.
22. Heaven, S., Ilyushchenko, M., Kamberov, I., et. al. "Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: II Floodplain soils and riverbank silt deposits". *The Science of Total Environment*, 260 (2000), pp. 45-55.
23. Tomiyasu, T., Nagano, A., Yonehara, N., et. al. "Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: spatial variations of mercury in sediment". *The Science of Total Environment*, 257 (2000), pp. 121-132.
24. Ikingura, J., Akagi, H. "Methylmercury production and distribution in aquatic systems". *The Science of Total Environment*, 234 (1999), pp. 109-118.
25. Straaten van, P. "Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe". *The Science of Total Environment*, 259 (2000), pp. 105-113.
26. Santos, E., Gavilán, I., Manrique D., Vite A., Crespo J. "Prevención de la Contaminación por Mercurio en una Pequeña Empresa Beneficiadora de Oro y Plata en Zacatecas". Unidad de Gestión Ambiental. Facultad de Química. Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM.

27. Jüttner, K. "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry". *Electrochimica Acta*, 45 (2000) pp. 2575-2594.
28. Genders, D., Weinberg, N. "Electrochemistry for a Cleaner Environment". The Electrosynthesis Company Inc., Estados Unidos, 1992.
29. Stock & Orna. "Electrochemistry, Past and Present". American Chemical Society, 1989.
30. Manrique, D., Vite A., "Estudio del proceso de beneficio de jales en Zacatecas". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2000.
31. Enriquez-Granados, M.A., Hutin, D. and Storck, A. "The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime II". *Experimental Study, Electrochim. Acta*, 1982, Vol. 27, p. 303-311.
32. Eisenberg, M., Tobias, C.W., Wilke, C.R. "*Journal of the Electrochemical Society*", 101, 306 (1954).
33. Polcaro, A., Palmas, S. "Flow-by porous electrode for the removal and recovery of heavy metal pollutants". Institute of Chemical Engineers, Rugby UK.