

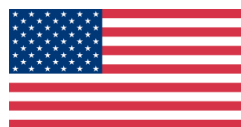
# Promoviendo la recuperación y manejo responsable del mercurio en los relaves contaminados de minería de oro artesanal en Colombia

*Reporte técnico - resultados de pruebas de remoción de mercurio en procesos de cianuración  
Septiembre 2022*



*Financiado por:*

*Implementado por:*



*Esta publicación fue financiada por una subvención del Departamento de Estado de los Estados Unidos. Las opiniones, los resultados y las conclusiones que se expresan en este documento son de los autores y no reflejan necesariamente las del Departamento de Estado de los Estados Unidos.*



## Tabla de Contenido

Indices de figuras.....	3
1. Introducción.....	5
2. Descripción del proceso típico de cianuración para la obtención de oro.....	7
3. Antecedentes del proceso de precipitación de Hg en procesos de cianuración .....	10
4. Diseño de experimentos para las pruebas de remoción de mercurio posterior al proceso de cianuración .....	15
4.1. Representación geométrica .....	17
4.2. Método estadístico empleado: ANOVA .....	19
5. Desarrollo experimental de pruebas de laboratorio para remoción de mercurio (Hg) .....	21
5.1. Preparación de muestras .....	23
5.2. Preparación de agentes de remoción.....	24
5.3. Cuantificación de mercurio.....	25
6. Resultados.....	30
7. Conclusiones .....	37
8. Recomendaciones.....	38
9. Glosario .....	39
Bibliografía .....	42
Anexo 1. Método de análisis estadístico ANOVA para diseño de experimentos .....	45
Anexo 2. Figuras complementarias a los resultados obtenidos en las mediciones experimentales .....	49
Anexo 3. Pruebas de cianuración .....	52



## Indices de figuras

Figura 1. Esquema de extracción de Au en procesos MAPE. Elaboración propia. ....	7
Figura 2. Esquema del proceso de disolución del Au. Tomado de (Restrepo Baena et al., 2017).....	9
Figura 3. Esquema de solución contaminada a través de filtros con ZnS en su interior. Adaptado de (Gabby & Eisele, 2013).....	12
Figura 4. Esquema del método de bioadsorción con cascaras de banano, naranja y limón. Adaptado de (Kelly Vargas et al., 2012). ....	13
Figura 5. Representación geométrica del diseño experimental 5x3x3. Fuente: Elaboración propia. ....	17
Figura 6. Variables para evaluar en el proceso de remoción de mercurio en medios acuosos.....	18
Figura 7. Diagrama propuesto para valoración de las distintas sustancias a usar para remover mercurio en medios acuosos. ....	19
Figura 8. Campana de Gauss con estadístico de prueba. ....	20
Figura 9. Superficie experimental. Elaboración propia. ....	20
Figura 10. Preparación de muestras para la cuantificación de mercurio .....	21
Figura 11. Muestras de Compuestos de remoción de mercurio. ....	25
Figura 12. Diagrama de flujo para la cuantificación de mercurio por espectrofotometría ..	26
Figura 13. Soluciones de cianuración después de las pruebas de remoción. ....	27
Figura 14. Preparación de muestras para lecturas en espectrofotometría de absorción atómica. ....	27
Figura 15. Lecturas de mercurio bajo la técnica de vapor frio. ....	27
Figura 16. Representación esquemática de procedimiento experimental de remoción de mercurio.....	29
Figura 17. Concentración de mercurio final después del proceso de remoción para el relave de Antioquia .....	32
Figura 18. Porcentajes de remoción de mercurio por agente precipitante .....	34
Figura 19. Porcentaje de retención del mercurio vs agente de remoción.....	33
Figura 20. Campana de Gauss con estadístico de prueba .....	47
Figura 21. Remoción de mercurio en muestras de Antioquia .....	49
Figura 22. Remoción de mercurio en muestras de Bolívar .....	50
Figura 23. Remoción de mercurio en muestras de Nariño .....	51
Figura 24. Curvas de mercurio disuelto durante las pruebas de cianuración sin adición de agentes de remoción de Hg. ....	53
Figura 25. Alícuotas de soluciones de cianuración con pruebas de agentes de remoción	53



### ***Equipo técnico***

*Alfonso Rodríguez Pinilla*  
*Director Pure Earth Colombia*

*Angie Tatiana Ortega-Ramírez*  
*Coordinadora de Proyectos Pure Earth Colombia*

*Lina Hernández*  
*Directora Programas Pure Earth*

*Diego Fernando Marín Maldonado*  
*Profesional de Apoyo en Campo*

*Ferney Londoño*  
*Profesional de Apoyo en Campo*

### ***Agradecimientos a***

*Shun-Ping Chau*  
*Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA)*

*Marcello Veiga*  
*Profesor Emérito, Universidad de Columbia Británica*



## 1. Introducción

Las pruebas de remoción de mercurio en procesos de cianuración se desarrollan bajo el marco del proyecto: “*Promoviendo la recuperación y manejo responsable del mercurio en los relaves contaminados de minería de oro artesanal en Colombia*” (en adelante el “Proyecto”), el cual es ejecutado por Pure Earth y financiado por el Departamento de Estado de los Estados Unidos, proyecto que inició su ejecución en octubre 2018 y que tiene una fecha final de ejecución en junio 2023.

El objetivo general del proyecto es reducir la cantidad de mercurio presente en relaves por el uso de este elemento en la Minería de Oro Artesanal y de Pequeña Escala (MAPE) en el país, dicho tipo de minería está regulada en Colombia por el decreto 1666 de 2016 bajo la denominación de minería de subsistencia y pequeña minería.

Los objetivos específicos del proyecto son:

- Identificar técnicas prometedoras y responsables de recuperación de mercurio y aumentar la comprensión de los criterios para elegir una técnica para usar en el contexto de la MAPE colombiana.
- Desarrollar un modelo para la recuperación responsable del mercurio y rentable del oro de relaves basado en experiencias con un centro de procesamiento piloto. El modelo incluirá una descripción técnica de la técnica de recuperación de mercurio y un modelo económico para comercializar el oro recuperado de los relaves.
- Desarrollar un protocolo técnico que facilite el manejo responsable de los relaves para uso del gobierno colombiano, incluido el manejo, transporte y caracterización seguros de los relaves, así como el almacenamiento y la disposición de los desechos de mercurio de las actividades de la MAPE.
- Desarrollar un análisis del marco regulatorio que ayude a definir la propiedad de los relaves e identifique los mecanismos legales que faciliten el tratamiento de los relaves y la comercialización legal del oro recuperado de los relaves.
- Desarrollar un análisis del marco regulatorio que identifique los mecanismos institucionales y financieros para la instalación y mantenimiento de una unidad de almacenamiento provisional de mercurio.
- Promover prácticas responsables de manejo y almacenamiento de mercurio en el contexto colombiano estableciendo una unidad piloto de almacenamiento provisional para mercurio y asegurando su uso continuo a través de capacitaciones operativas, protocolos de cadena de custodia y la aceptación de las partes interesadas.



El presente documento corresponde a una actividad definida para el cumplimiento del segundo objetivo específico del Proyecto, más concretamente la tarea de revisar una concentración límite de mercurio en el que sea posible realizar cianuración para la obtención de oro asociado.

Es importante anotar que el proceso de cianuración de material minero con presencia de mercurio es una práctica no recomendada bajo los términos contenidos en el Convenio de Minamata, al igual que esto genera uno de los compuestos más contaminantes el cual corresponde al cianuro de mercurio. Sin embargo, se ha evidenciado que algunas comunidades MAPE en Colombia recurren a esta práctica en forma frecuente para incrementar la cantidad de oro extraído del material, esto por desconocimiento de los riesgos y falta de regulación clara sobre el tema.

Actividades previas bajo este proyecto se han enfocado en la captura del mercurio de los relaves usando la tecnología de placas de cobre, pruebas que han evidenciado una reducción hasta del 85% del mercurio elemental presente en el relave. Sin embargo, es importante complementar con nuevas alternativas que disminuyan el riesgo del mercurio después de su tratamiento con las placas.

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente informe se enfoca únicamente en la búsqueda de nuevos agentes de remoción o precipitación de mercurio presente en soluciones de cianuración.

Finalmente, cabe anotar que este Proyecto y todos los documentos que se deriven del mismo, van encaminados a fortalecer el cumplimiento del Convenio de Minamata aprobado por el Congreso de la República de Colombia mediante la Ley 1892 del 11 de mayo de 2018<sup>1</sup> en cuanto a ofrecer información que sirva de insumo para el cumplimiento de responsabilidades del país en el marco del artículo 7 del convenio de Minamata en el alcance de Minería Artesanal y de Pequeña Escala (MAPE), artículo 11 sobre desechos con mercurio y el Plan Único Nacional de Mercurio.

---

<sup>1</sup> Ley 1892 de 2018 (Mayo 11) Por medio de la cual se aprueba el Convenio de Minamata sobre el mercurio, hecho en Kumamoto (Japón) el 10 de octubre de 2013

## 2. Descripción del proceso típico de cianuración para la obtención de oro

El uso de Hg en minería artesanal y a pequeña escala se debe a su capacidad de mojar y fusionarse con el Au, dando lugar a la amalgama. Comúnmente, la práctica que se realiza es agregar el Hg sobre los cocos donde los mineros muelen el mineral, con esto se espera que el Hg amalgame las partículas de Au y así poder recuperarlo fácilmente. Posteriormente, el material que sale de los cocos es concentrado para recuperar la mayor cantidad de Hg y Au en el subsecuente proceso de amalgamación (Salinas , et al., 2004). El Hg recuperado se escurre en un fragmento de tela para liberar el exceso de Hg y obtener la amalgama que porta las partículas de Au (Ver Figura 1).

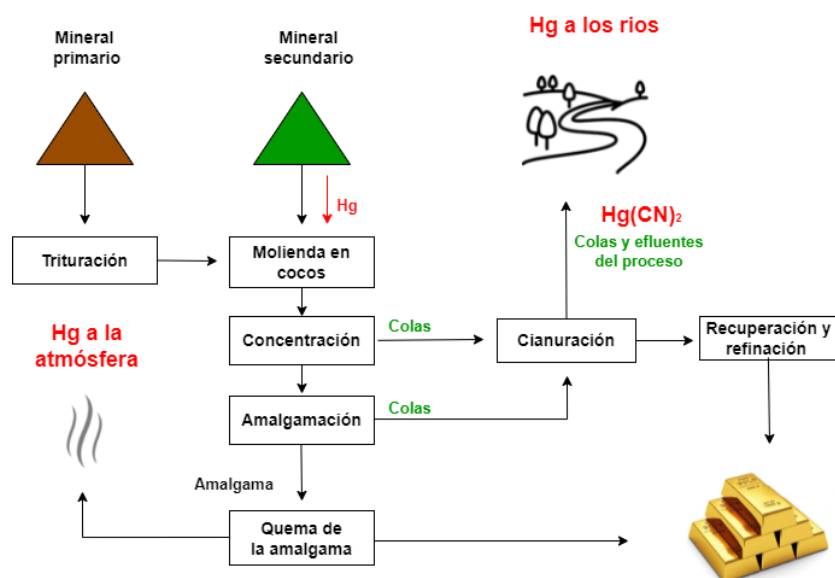


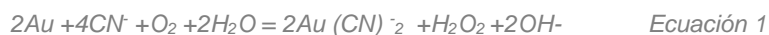
Figura 1. Esquema de extracción de Au en procesos MAPE. Elaboración propia.

La cianuración es un proceso hidrometalúrgico, ampliamente utilizado en la extracción de Au mediante el cual se busca disolver las partículas directamente de los minerales que las contiene, de esta manera se obtiene una solución rica en el metal de interés, para su posterior extracción (ver Figura 1). La eficiencia de este proceso depende de varios factores que determinan la cinética de la reacción como lo son el área superficial, el pH y temperatura de la solución, el grado de agitación además de la concentración de cianuro y oxígeno en la pulpa (Stapper et al, 2021). Con la finalidad de reducir la cantidad de cianuro que es destruido en este proceso, se adiciona cal a la solución, debido a que ayuda a mantener una alcalinidad protectora y tiene efectos benéficos ya que acelera la sedimentación de la pulpa en el espesado y ayuda a precipitar sustancias indeseables. De



igual manera, es requisito en la cianuración la aireación, en el cual el aire entra en contacto con las partículas del Au, debido a que estas partículas se encuentran distribuidas a lo largo de la pulpa, es necesario que las burbujas de aire se encuentren dispersas garantizando el contacto de las moléculas (David, 2017).

Las reacciones químicas llevadas a cabo durante la cianuración se observan en la Ecuación 1 y la Ecuación 2.



El cianuro genera adicionalmente fuertes complejos con otros metales adicionales al mercurio, ejemplo de ello son el cobalto y el hierro. Los enlaces entre el cianuro y el metal pueden llegar a ser tan fuertes que se requiere condiciones de pH críticas de menores a 2, es decir en ambientes ácidos, así como presencia de calor que permita liberar el ion cianuro en conjunto con elementos como Co, Au, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Hg (Dzombak, Ghosh, & Wong-Chong, 2005). El cianuro total presente en un proceso de esta índole corresponde a la sumatoria de todas las especies de cianuro que se han convertido en hidrogeno después del proceso de destilación por reflujo de una muestra en presencia de soluciones acidas fuertes (Marshall, Veiga, da Silva, & Davée, 2020).

La reacción paralela con la que el mercurio (Hg) consume el cianuro se detalla en la Ecuación 3 (Kantarci & ALP, 2019).



Para el proceso de cianuración en relaves contaminados con Hg, el complejo más rápido en formarse corresponde al de oro-cianuro que al que mercurio cianuro (Velásquez-López, Veiga, Klein, Shandro, & Hall, 2011), el cual puede ser absorbido por la acción de carbón activado de ser incluido en el proceso (Aliprandini, Veiga, Marshall, Scarazzato, & Espinosa, 2020). Este mecanismo es el proceso principal para eliminar oro de la solución de cianuro evitando el uso de un sistema de filtración. En relación con los complejos el Hg (CN)<sup>2-</sup> no cargado es más fácil de absorber en el carbón activado que el [Hg (CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, que es la especie predominante formada a un pH superior a 8,5 durante la cianuración (Adams, 1991; Flynn & McGill, 1995). En diferencia el Hg(CN)<sub>2</sub>(aq) se forma a pH por debajo de 7,8, presentando una alta solubilidad en agua (Flynn & McGill, 1995; Aylett, 1973), lo que hace que el complejo de cianuro de mercurio se descargue más fácilmente en los relaves procesados sin ningún tratamiento a los cuerpos de agua (Marshall, Veiga, da Silva, & Davée, 2020).



Flying y McGill (1995) consolidan los estados que puede adoptar el mercurio en soluciones de cianuro en relación al pH presente en los sistemas de extracción de oro. Las reacciones de mercurio y cianuro generan el complejo  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ , que es estable a pH por encima de 8,5 y  $\text{Hg}(\text{CN})_2^{2-}$  (aq) a pH por debajo de 7,8. No obstante, también se generan otros complejos de mercurio, que siguen consumiendo el cianuro debido a su afinidad. Por ello, es importante determinar la concentración de cianuro necesaria para extraer la mayor cantidad de oro, sin que se pierda en reacciones paralelas con otros compuestos con los que presenta afinidad.

Estequiométricamente, para completar un mol de oro se requieren dos moles de cianuro (Figura 2). Sin embargo, si el mineral presenta otras sustancias cianicidas, además del oro, esta regla estequiométrica será limitada por el consumo de cianuro por parte de otros elementos como cobre (Cu), plata (Ag), mercurio (Hg), zinc (Zn) y hierro (Fe). Por esto es importante que la concentración de cianuro (CN) a trabajar sea lo suficiente para poder completar el mayor porcentaje de cationes de oro (Au) (Stapper et al, 2021). Aquí radica la importancia de remover la mayor cantidad de sulfuros antes de la cianuración para evitar un alto consumo de cianuro en el proceso.

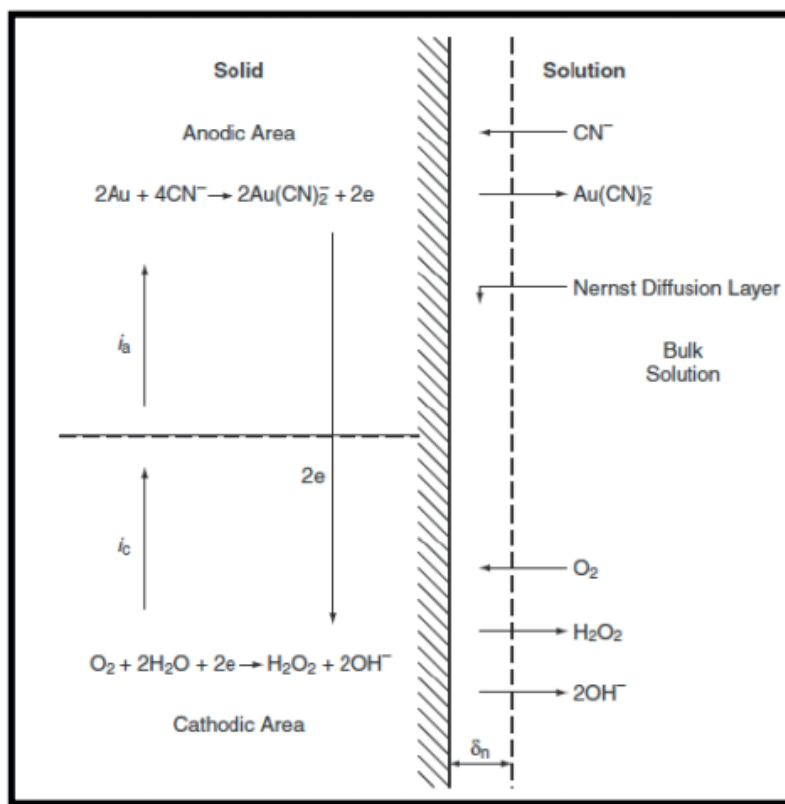


Figura 2. Esquema del proceso de disolución del Au. Tomado de (Restrepo Baena et al., 2017).



### 3. Antecedentes del proceso de precipitación de Hg en procesos de cianuración

Esta revisión bibliográfica se desarrolla con el fin de conocer el estado de arte acerca de la remoción de mercurio presente en medios acuosos, especialmente los procesos con uso del cianuro, otras sustancias participantes en el proceso y las diferentes técnicas que se llevan a cabo para tal propósito. Ya que a partir de esto es posible obtener información útil que puede servir de referencia para establecer metodologías que permitan desarrollar modelos con viabilidad de remover el mercurio en procesos de minería artesanal y a pequeña escala. Los cuales afectan en gran medida el medio ambiente.

Desde los años 80, organismos internacionales como el Bureau of Mines, agencia abolida en 1996 que hacía parte del departamento del interior de los EE. UU, desarrollaron investigaciones para lidiar con los problemas ligados al mercurio en los procesos extractivos de oro (Au) y plata (Ag). Uno de los métodos que investigaron fue la precipitación de Hg agregando sulfuros (Ver ecuación 4). La cual es viable ya que el Hg es un elemento con gran afinidad por el azufre y se encuentra de manera natural en el cinabrio, que es un sulfuro de mercurio.



Donde:

MS: Sulfuro metálico

CN: Cianuro

Hg: Mercurio

En 1984, Bureau of Mines investigó la adición de compuestos precipitantes como el sulfuro de calcio (CaS) y el sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) en pulpas de cianuración, a concentraciones de 0,02 lb de precipitante por tonelada de mineral, dejándose actuar bajo agitación durante 15 minutos. Los resultados mostraron que se obtuvo precipitación del Hg solubilizado en un 96% y 99.9% con CaS y Na<sub>2</sub>S, respectivamente, pero con una desventaja para el Na<sub>2</sub>S dada en la redisolución de Hg precipitado en los primeros 30 minutos, luego de ser agregado a la solución (Sandberg et al., 1984). Cabe mencionar que esta técnica no permite la recuperación del Hg metálico, solo puede ser recuperado como un producto precipitado insoluble.

En 1998, Misra et al, investigaron la eficiencia de remoción de mercurio del Na<sub>2</sub>S y los metil ditiocarbamatos de alquilo en soluciones que contienen complejos de nitrato de mercurio y cianuro de mercurio. En dicho estudio, se muestra que, aunque el sulfuro de sodio puede eliminar eficazmente el mercurio de una solución inorgánica de nitrato de mercurio, no es



tan eficiente en la eliminación de complejos de cianuro de mercurio como si lo es el metil ditiocarbamato de alquilo. El dimetil ditiocarbamato de potasio (KDTC) es muy eficaz para eliminar el mercurio de las soluciones de cianuro de mercurio mediante la formación de complejos de ditiocarbamato de mercurio. Cerca del 98% del mercurio presente en el agua de proceso de una mina de oro que contenía 6.8 mg/L de mercurio pudo ser eliminado mediante la adición de KDTC con una proporción molar de reactivo a mercurio de 2:1 (Misra, Lorengo, Nanor, & Bucknam, 1998). Otra propiedad atractiva del KDTC es que aunque precipita el mercurio y otros metales pesados de las soluciones de cianuro, el otro presente en la solución como  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  no se ve afectado por su presencia; es decir, no afecta la adsorción de oro en el carbón activado en soluciones cianuradas (Allen & Misra, 1996).

Atwood (2003) evaluó la precipitación de Hg con 1,3 -benzodiamidoethanethiol, con sus siglas en inglés BDET, en una solución con 0.998 mg/L de Hg con 0.30% de BDET al 0.5 molar, al final obtuvo una solución con 0.001 mg/L de Hg. Ciertamente es una alta recuperación del 99,99% pero algo desfavorable es el valor del BDET que cuesta alrededor de \$200 USD/lb. Lo cual hace inviable su aplicación a escalas industriales.

Gabby & Eisele (2013) examinaron el efecto del sulfuro de zinc (ZnS) o esfalerita en la remoción de Hg presente en soluciones. Inicialmente desarrollaron un proceso de cianuración para lixiviar la plata y el mercurio y obtener sus complejos cianurados, posteriormente se filtró la solución y esta se usó como materia prima para los experimentos como se muestra en el esquema de la Figura 3. En uno de estos se tomaron 30 mL de solución con 438 ppb de Hg como  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  y 2240 ppb de Ag como  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , se le agregó 1 g de ZnS en polvo con tamaño de partícula de 38 micras y se dejó agitar durante una hora. Al final se obtuvo una disminución de Hg del 97%.

En otro experimento del mismo documento se usó una solución con 704 ppb de Ag y 921,9 ppb de Hg, pero esta vez se hizo pasar a través de una serie de tres filtros con 0,625 g de ZnS en cada uno, a medida que la solución se hacía pasar por cada filtro se tomaba parte de esta para hacer lecturas en absorción atómica y se encontró que luego de pasar la solución por el último filtro, en el tercer batch, la remoción del mercurio fue del 100% (Olivares y Guevaras, 2016).

Rocha, Paz, y Tejada (2018) examinaron la bioadsorción de mercurio usando cáscara de gulupa (*Passiflora edulis f. edulis*) en aguas sintéticas, simulando una concentración similar a la obtenida en los efluentes de la extracción aurífera, a diferentes condiciones de temperatura y diámetro de partícula del biomaterial. Como conclusión, se menciona que este material logró adsorber hasta un 98,25% de mercurio a una condición de 28 °C y un diámetro de partícula de 0,8 mm. No existen otros antecedentes que definan el uso de la cáscara de gulupa para la bioadsorción de mercurio. Sin embargo, los autores explican que evalúan su eficiencia con el fin de disminuir las cantidades de residuo de gulupa al año, ya que no suele ser utilizada en otros procesos, sino que tiene una disposición final.

Tejada Tovar et al. (2015) en su documento “Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico” reportan las técnicas de bioadsorción

realizadas a través de compuestos biológicos residuales como cascara de plátano, cascara de naranja, cascara de limón, cascara de tamarindo, corteza de árbol del pirul, entre otros. Asociando su capacidad de adsorción a su contenido de grupos funcionales como sulfatos, fosfato, amino, carboxilo e hidroxilo que tienen afinidad por los cationes metálicos. Dentro de esta investigación los autores referencian a Kelly Vargas et al. (2012) que investigan la bioadsorción de cadmio (Cd), plomo (Pb) y cobre (Cu) presentes en efluentes, usando cascara de banano, de limón y de naranja acondicionadas mediante un proceso de secado a 40° C durante seis días, para ser posteriormente molidos y tamizados obteniendo dos tamaños de partícula, 1 mm y 2 mm que son finalmente alcalinizados con hidróxido de sodio (NaOH) al 0.5 N y secados de nuevo a 40° C.

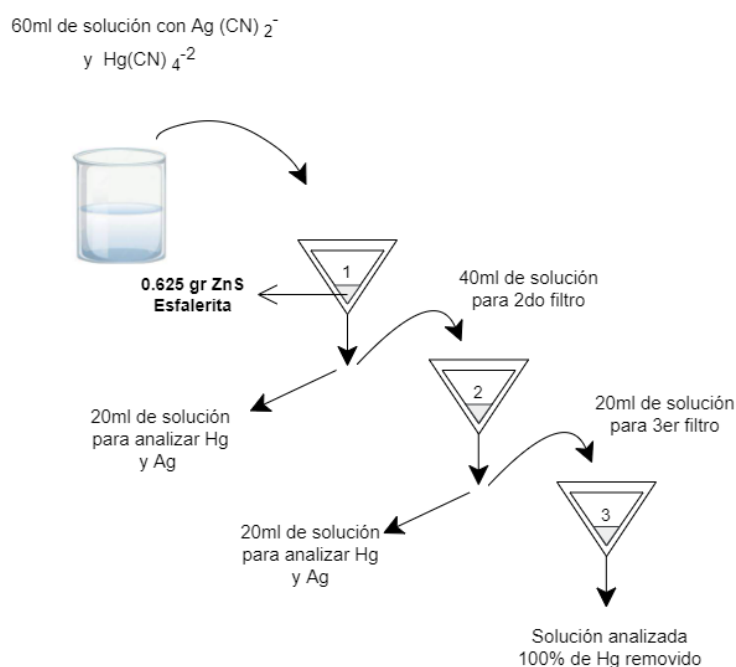


Figura 3. Esquema de solución contaminada a través de filtros con ZnS en su interior. Adaptado de (Gabby & Eisele, 2013).

El proceso experimental puede ilustrarse en la Figura 4, en donde se desarrolló en reactores en columna a los cuales se les agregó 1.5 g de las distintas cascara y 25 mL de una solución sintética con presencia de Cd, Cu y Pb como  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente.

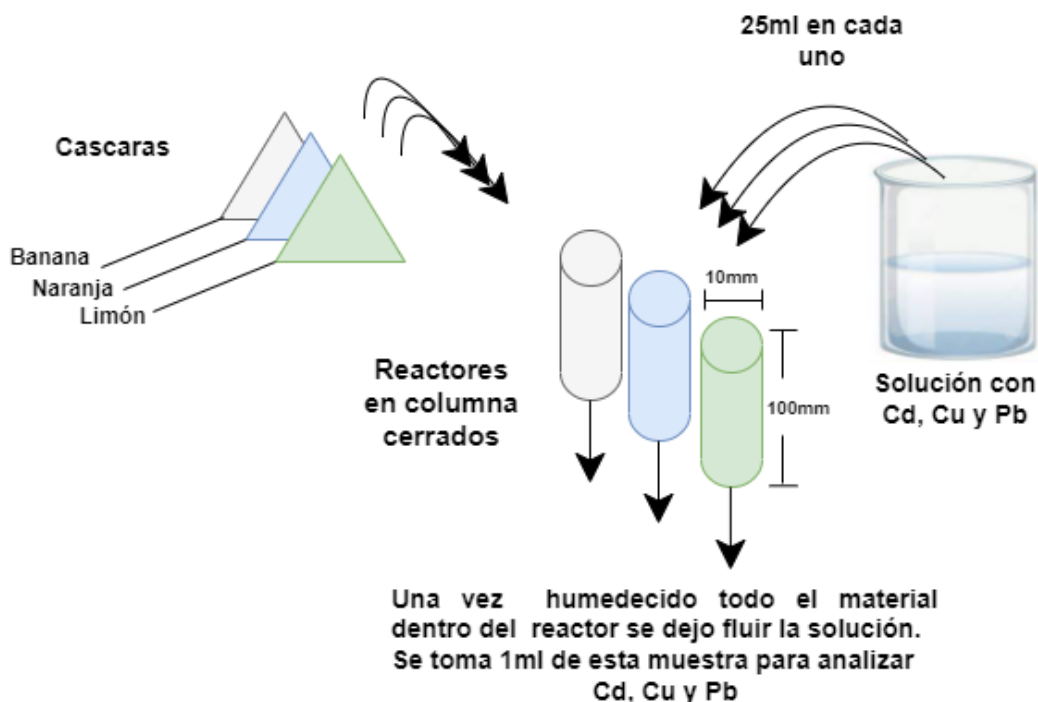


Figura 4. Esquema del método de bioadsorción con cascaras de banana, naranja y limón. Adaptado de (Kelly Vargas et al., 2012).

Vera Rodríguez (2017) desarrolla un cultivo de hongos mediante el método de cultivo Potato Dextrosa Agar con el cual se produjeron hasta 10 cepas diferentes de hongos que fueron sometidos a una carga contaminante de Hg de 3  $\mu\text{g/l}$  de los cuales 6 de ellos soportaron las condiciones experimentales evidenciando tasas de absorción de Hg entre 55,5% y el 66,6% de Hg.

Con respecto a la adsorción de mercurio la Universidad Jorge Tadeo Lozano, en liderazgo de la profesora Laura Rosa Conde y el semillero de sostenibilidad en procesos investigaron la posible reutilización de caucho proveniente de llantas cuya vida útil ya había terminado y cuyos residuos son de 61.000 toneladas anuales en Colombia, por lo cual se convierte en un residuo de alta disponibilidad y que puede ser empleado con facilidad (Semana, 2018).

Dicha investigación describe el tratamiento realizado a partir de un proceso de pirólisis, donde se obtiene un producto granular capaz de capturar partículas de metales pesados como mercurio y cromo en la superficie de esta materia. Sin embargo, se ha utilizado en aguas con residuos aguas con pesticidas en cultivos de papa, soya y frutas. No se conocen las proporciones que aumenten la efectividad, o su productividad en aguas residuales de la minería o si este material puede ser reutilizado (UTAEDO, 2017).



Sarria-Villa et al. (2020) presentan una serie de tecnologías para la remoción de metales pesados dentro de las cuales se resalta la adsorción sobre residuos agrícolas y biológicos modificados, como la corteza de eucalipto con la cual se reportan una capacidad de adsorción de mercurio de 33,11 mg/g y la corteza de pino (*pinus pinaster*) que ofrece una capacidad de adsorción de 7 mg Hg/g de material agregado a la solución con presencia de Hg.

Se puede evidenciar que existen numerosas técnicas que pueden aplicarse para remover mercurio en solución aunque algunas son más viables que otras por su facilidad de aplicación y su porcentaje de remoción. Sin embargo, los principios bajo los que funcionan los métodos consultados abren la posibilidad de desarrollarse con otros materiales.



#### 4. Diseño de experimentos para las pruebas de remoción de mercurio posterior al proceso de cianuración

Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica realizada, se hace el diseño de experimentos para aplicar un proceso de precipitación de mercurio en el proceso de cianuración de relaves contaminados con mercurio con las alternativas más viables desde el punto de vista de eficiencia y costo.

Las alternativas seleccionadas para el diseño de experimento fueron:

1. Tipo de Relave (origen): De acuerdo a la trayectoria desarrollada por Pure Earth en los diferentes proyectos asociados al manejo de relaves mineros y su tratamiento para la remoción del mercurio en las diversas fases, se ha caracterizado el uso y pruebas de material de relave proveniente de tres regiones del país, que comprenden los departamentos de Antioquia, Bolívar y Nariño; razón por la cual fueron las regiones donde se seleccionó el material a probar en las pruebas de remoción de Hg con el objetivo de tener una trazabilidad sobre los análisis y evaluaciones realizadas en relación al manejo de mercurio en relaves mineros.

2. Tipo de precipitante o adsorbente: En relación a lo antecedentes bibliográficos, revisión de expertos y espacios de investigación sobre el tema del manejo de mercurio, se seleccionaron los siguientes agentes de remoción: sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), caucho triturado, cascaras de banano, cascaras de gulupa y cascaras de limón; debido a que presentan compuestos azufrados que ayudan a retener el mercurio. Adicionalmente estos precipitantes/adsorbentes son de fácil acceso para el minero por su disponibilidad rápida comercialmente, así como los bajos costos asociados a ellos. El caso de las cascaras de residuos frutales pueden ser aún más accesibles debido a que hace parte de la alimentación asociada a la población. Finalmente, con las cascaras y el caucho triturado se promueve la valorización de residuos que pueden implementarse en otros procesos. A continuación, se describen las generalidades fisicoquímicas de estos componentes

- Sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ )

El sulfuro de sodio debido a su naturaleza iónica y el empaquetamiento de los distintos elementos promueve la remoción de mercurio. Tal como lo demuestra Lara (2021), en los resultados obtenidos de su análisis de diseño experimental, donde destaca como factores significativos a la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  y la temperatura.

- Caucho triturado

El caucho triturado, procedentes de la pre-trituración de ruedas de caucho, contiene hierro y fibra textil. Se obtiene a través del proceso de reciclaje de neumáticos fuera de uso, mediante el cual se procede a la trituración mecánica de los neumáticos, cuya procedencia



puede ser agrícola o industrial (Rodríguez Parra, Jiménez Villamarín, & Carvajal Rico, 2017).

- Cáscaras de banano

El uso de la cáscara de banano como biosorbente reduciría el impacto ambiental, ya que esta biomasa residual, que generalmente se convierte en un contaminante por su acumulación, podría recuperarse desde el lugar en donde se genera y utilizarse para tratar afluentes contaminados. Tal como lo describe Bionolo en su investigación titulada “Biosorción de Uranio con cáscara de Banano”. Esto debido a los grupos funcionales carbonilo e hidroxilo que están presentes en toda la estructura de la corteza de la biomasa en formas derivadas de la celulosa, hemicelulosa y lignina, que tienen una carga total negativa favorable para fijar los iones metálicos cargados positivamente (Boniolo, 2008).

- Cascaras de Gulupa

La gulupa es una fruta exótica que se originó de forma silvestre en la región de la Amazonía. Es una fruta redonda de color verde, amarillo o morado, dependiendo del grado de maduración, y su sabor es sutilmente ácido, aunque un poco más dulce que el sabor del maracuyá. (Muñoz Echeverri, y otros, 2016) advierte que el uso de esta fruta al igual que derivados cítricos similares tiene potencial como materiales bioadsorbentes.

- Cascaras de limón

La producción de limón ha inferido la generación de toneladas de cascara residual, los cuales presentan potencial para obtener valor agregados. Para este caso, Espinoza y Marshall (2016) evaluaron el poder bioadsorbente de cascara de cítricos “limón y toronja” para eliminación de metales pesados como el plomo y mercurio en aguas residuales sintéticas: determinándose los porcentajes, eficiencias y las cinéticas de biosorción dando los mejores resultados para las cáscaras de limón, 96,08% utilizando 1,5 g de biosorbente con un tamaño de partícula de 630  $\mu\text{m}$  y 98,58% de biosorción de mercurio fue de utilizando 3,0 g con 315  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula.

3. Concentraciones del agente de remoción: Las concentraciones seleccionadas fueron tomadas a partir de los antecedentes consultados con el ajuste de realizar pruebas con proporciones distanciadas considerablemente entre ellas para tener un mayor espectro de evaluación, seleccionando de tal manera relaciones (Hg: Agente de remoción) de 1:100, 1:1.000 y 1:10.000, con lo cual se entiende que, por cada ppm de mercurio, se evaluarán 100, 1.000 y 10.000 ppm de agente de remoción respectivamente.

En forma general se establece la prueba de 5 precipitantes a 3 diferentes concentraciones para evaluar su comportamiento en relaves provenientes de 3 sitios diferentes. Por lo que es necesario llevar a cabo un diseño de experimentos de tres factores de la forma 5x3x3 con una réplica es decir 5x3x3x2, con el fin de investigar el efecto de las tres variables o



factores en la precipitación (o adsorción) de mercurio, y estudiar el efecto de las interacciones entre variables por medio de un ANOVA.

A continuación, se describen algunas generalidades asociadas al diseño de experimentos seleccionado para determinar el número de pruebas y las respectivas combinaciones a ejecutar en el laboratorio.

### a. Representación geométrica

La representación geométrica del diseño factorial seleccionado 5x3x3 se representa geoméricamente en la Figura 5.

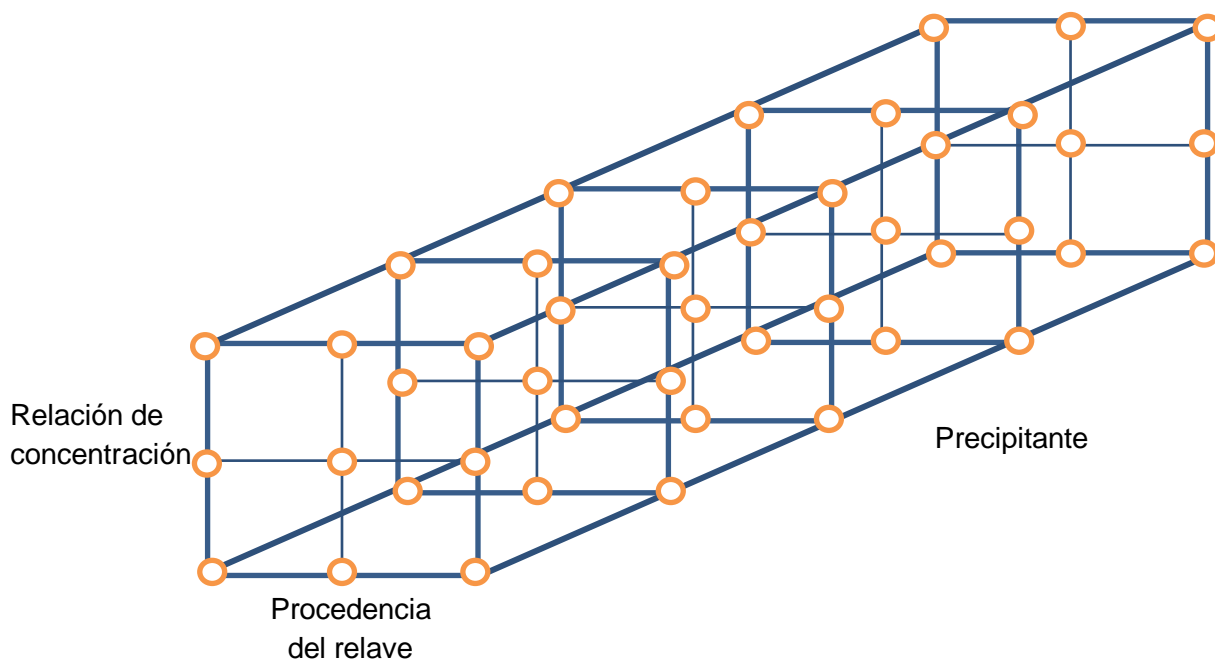


Figura 5. Representación geométrica del diseño experimental 5x3x3. Fuente: Elaboración propia.

El modelo estadístico para el diseño de experimentos factorial con tres factores es (Lara, 2021):

$$y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + u_{ijkl}$$

$$i = 1, 2, \dots, a ; j = 1, 2, \dots, b ; k = 1, 2, \dots, c ; l = 1, 2, \dots, r$$

Donde r es el número de replicaciones y n=abc r es el número de observaciones. El número de observaciones para este modelo es abc r, es decir: 5x3x3x2, correspondiente a 90 observaciones, 45 según el modelo geométrico, pero al tener su respectiva réplica, se duplica esta cantidad de puntos.



En la Figura 6 se procede a definir los factores y los niveles para el desarrollo del análisis experimental:

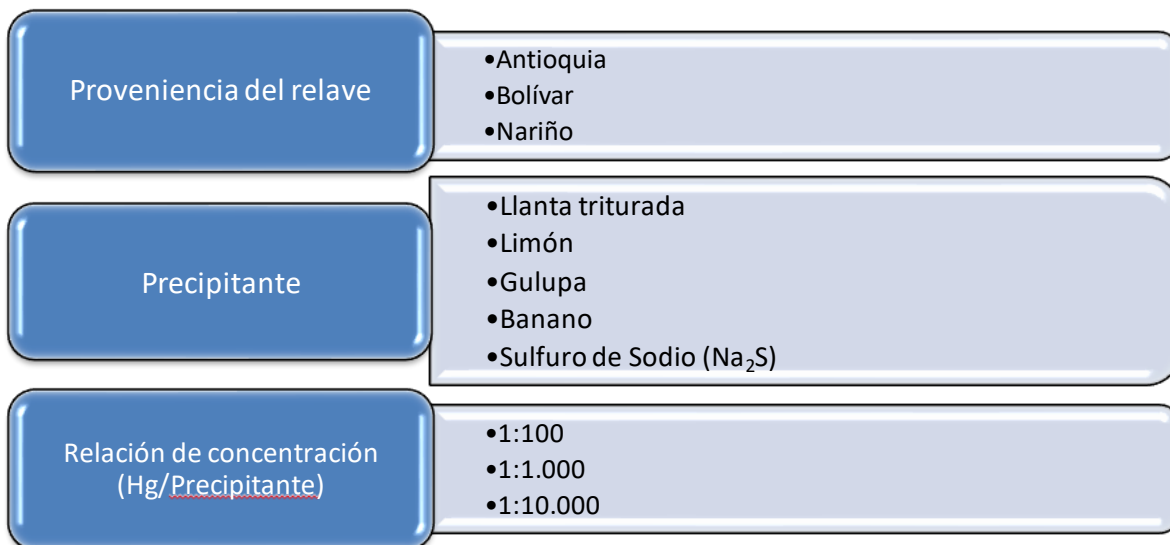


Figura 6. Variables para evaluar en el proceso de remoción de mercurio en medios acuosos.

Por otro lado, teniendo en cuenta la información de la Figura 5, la Figura 7 presenta el siguiente diagrama como metodología propuesta para el diseño experimental:

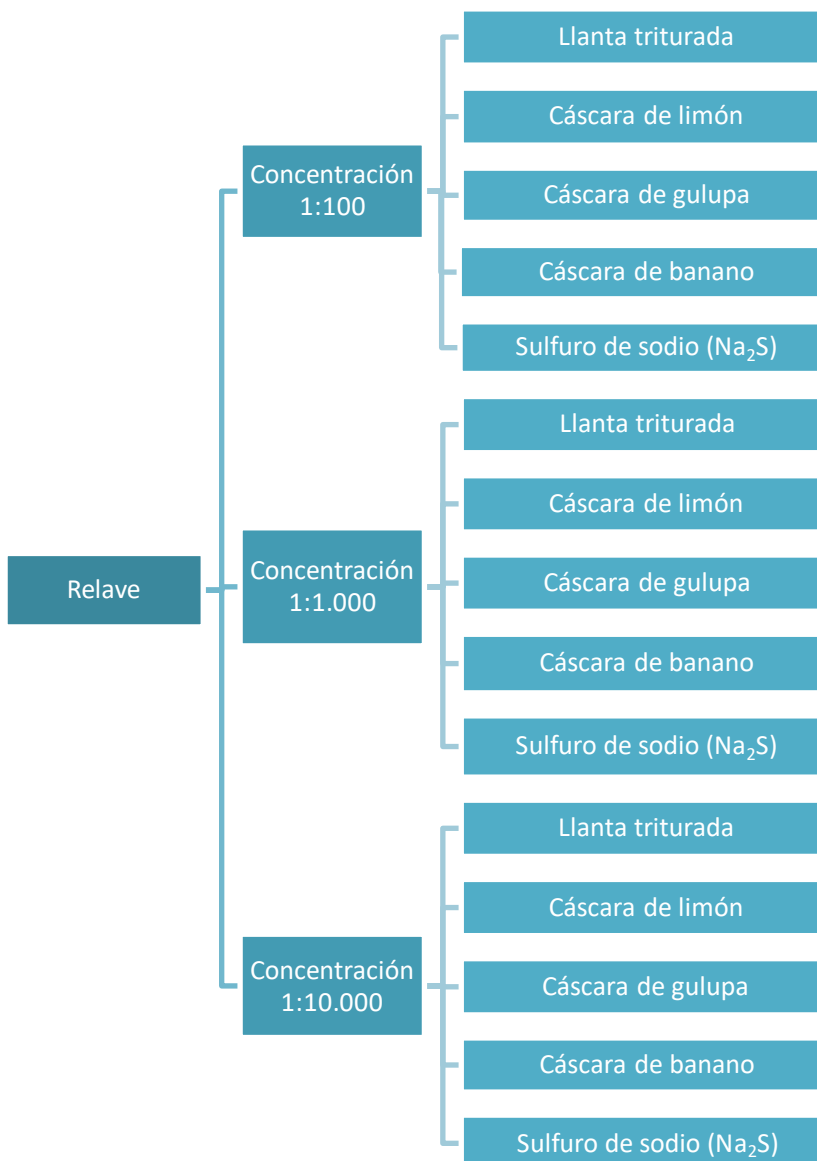


Figura 7. Diagrama propuesto para valoración de las distintas sustancias a usar para remover mercurio en medios acuosos.

### b. Método estadístico empleado: ANOVA

El método estadístico seleccionado para la validación de la significancia de los ensayos corresponde a la prueba de ANOVA, en la cual debemos calcular la suma de cuadrados, los grados de libertad, los cuadrados medios, el estadístico de prueba (F calculada), y la F crítica; con un intervalo de confianza de 0,05.

Para el cálculo del F crítico del método, se tuvo en cuenta una función en Excel, donde los datos de entrada son el intervalo de confianza ( $\alpha=0,05$ ), los grados de libertad de cada

efecto y los grados de libertad del error. La importancia de calcular el estadístico de prueba  $F$  y  $F$  crítico, radica en el posterior análisis a partir de la campana Gaussiana en la Figura 8.

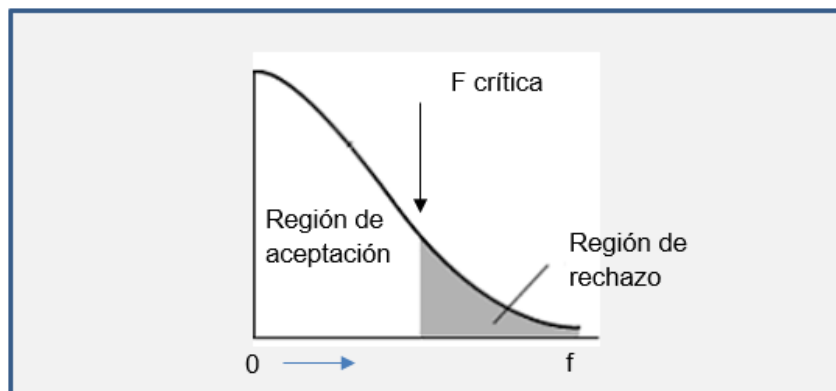


Figura 8. Campana de Gauss con estadístico de prueba.

Cuando el estadístico de prueba  $F$  es mayor a la  $F$  crítica, significa que se encuentra en la zona de rechazo, por lo que se rechaza la hipótesis nula. Es decir, si se rechaza la hipótesis nula en este diseño experimental, significa que se presenta un efecto entre el factor y los resultados de la precipitación de mercurio.

Con respecto a la gráfica de la superficie experimental, se muestran las 3 principales variables a tener en cuenta dentro del diseño experimental, como lo son: el tipo de reactivo para precipitar; la relación de concentración entre mercurio y precipitante; y el lugar de procedencia del relave, ya que, dependiendo de esta última, cambian las condiciones químicas, físicas y mineralógicas. En la Figura 9 se muestra la representación gráfica de las tres variables tenidas en cuenta.

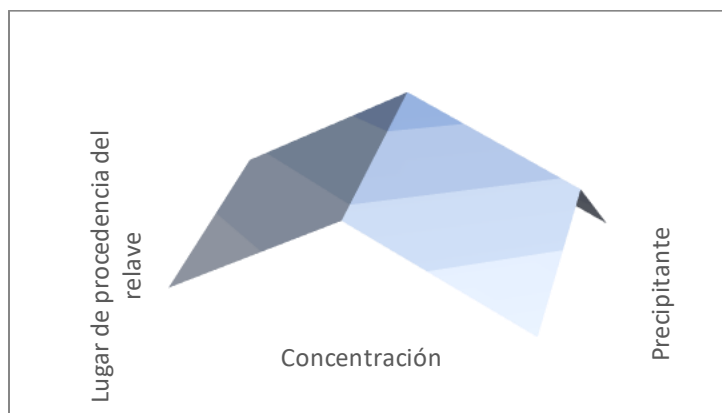


Figura 9. Superficie experimental. Elaboración propia.

## 5. Desarrollo experimental de pruebas de laboratorio para remoción de mercurio (Hg)

A continuación, se describe todo el proceso llevado a cabo para las pruebas piloto en el laboratorio para la remoción de Hg en un proceso típico de cianuración en sólidos con un diámetro de partícula inferior a 5 mm y 22 grados Celsius, con los diferentes absorbentes seleccionados. El proceso comienza con la preparación de las muestras de relave utilizado como referencia inicial de concentración de Hg y los materiales de remoción con los cuales se llevará a cabo el proceso experimental. La

Figura 10 muestra el diagrama de flujo para la preparación previa a la cuantificación de mercurio en el espectrofotómetro.

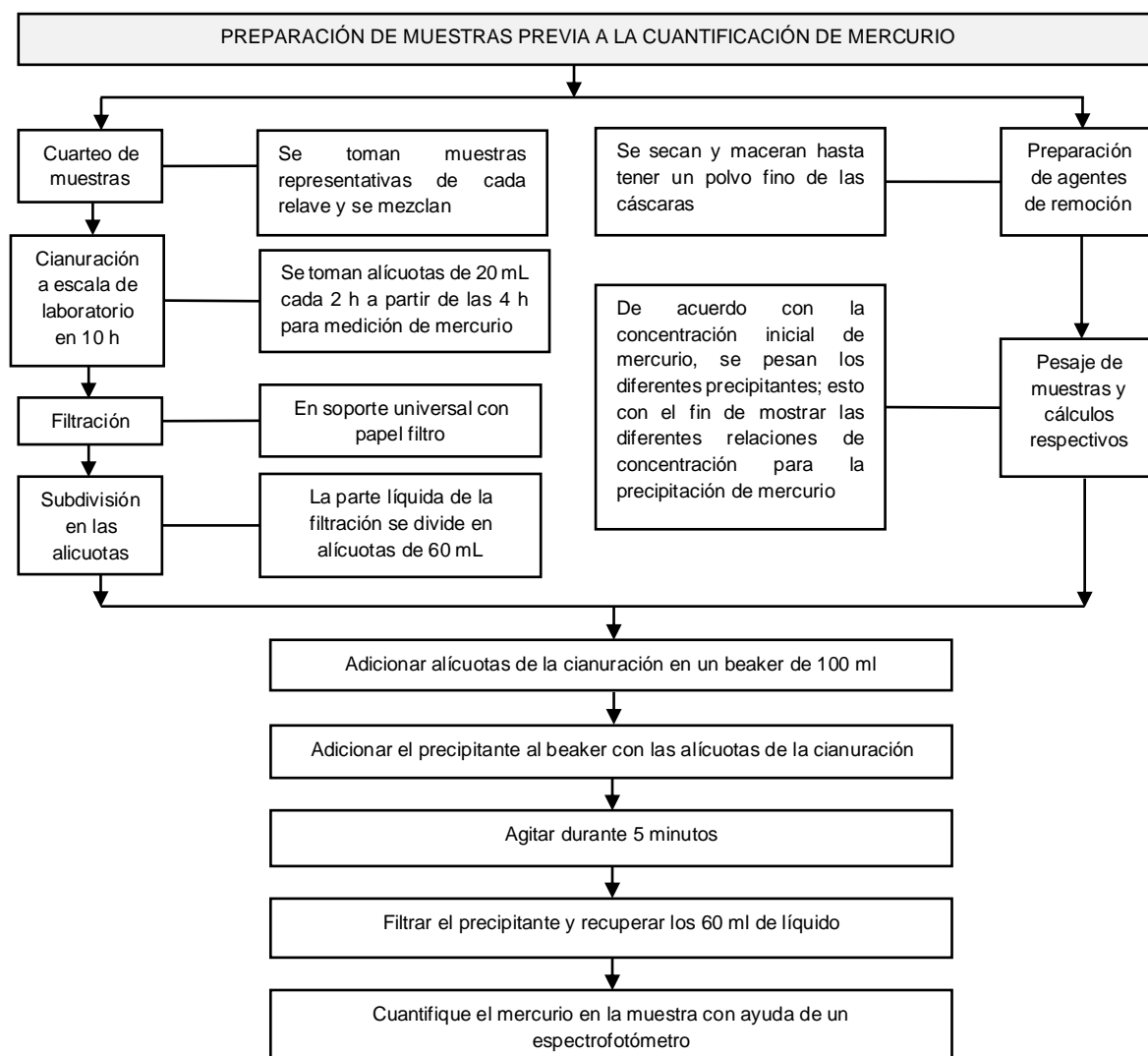


Figura 10. Preparación de muestras para la cuantificación de mercurio.



Con respecto a la cianuración de las muestras, se deben establecer parámetros de control para la cianuración con cianuro de sodio. Lo anterior, con el fin de mantener y controlar la concentración del cianuro a lo largo del proceso, evitando que se consuma en reacciones paralelas que no son de interés. A continuación, la Tabla 1 muestra los parámetros iniciales, previos al proceso de cianuración en laboratorio.

Tabla 1. Parámetros iniciales de control para cianuración con NaCN.

	Antioquia	Bolívar	Nariño
<b>Fecha</b>	6/4/2022	6/5/2022	6/4/2022
<b>Tiempo de cianuración (h)</b>	10	10	10
<b>Peso inicial muestra (g)</b>	603.00	613.70	575.90
<b>Volumen de la solución (mL)</b>	1507.5	1534.25	1439.75
<b>pH natural</b>	6.00	4.00	5.00
<b>Cal adicionada (g)</b>	0.56	3.94	1.58
<b>NaCN inicial (g)</b>	1.5	1.53	1.44
<b>Sales</b>	No	No	No
<b>g eq AgNO<sub>3</sub> [0.01N]-NaCN</b>	0.000980144	0.00098014	0.00098014
<b>pH alcalino</b>	10	10	10
<b>Hora inicial</b>	9:34:00 AM	8:35 AM	8:43:00 AM

Es importante identificar los parámetros de la Tabla 1, ya que permite tener un control sobre las condiciones iniciales. Se puede observar que el pH natural es directamente proporcional a la cal que es necesaria para llegar a obtener un pH alcalino, ya que un pH de 10 ayuda a mantener la reacción del cianuro de sodio con los átomos de oro presentes en la solución. Otro de los parámetros a tener en cuenta es el volumen de agua que se dispone en el recipiente para la cianuración, teniendo en cuenta que debe presentarse en una relación 1:2,5. Es decir, 2,5 unidades de agua por cada unidad de muestra a cianurar.

Posterior a establecer los parámetros de control inicial, se procede a realizar el proceso de cianuración. A continuación, en la Tabla 2 se muestran los diferentes controles realizados en la cianuración para cada muestra de relave.

Tabla 2. Control de cianuración

Relave	Hora evaluada	AgNO <sub>3</sub> consumido (mL)	NaCN presente (g)	NaCN adicionado (g)	NaCN consumido acumulado (g)
Antioquia	1	0.6	0.887	0.613	0.613
	2	0.7	1.034	0.466	1.079
	3	0.8	1.182	0.318	1.397
	4	1	1.478	0.022	1.420



Relave	Hora evaluada	AgNO <sub>3</sub> consumido (mL)	NaCN presente (g)	NaCN adicionado (g)	NaCN consumido acumulado (g)
	6	0.9	1.330	0.170	1.590
	8	0.7	1.034	0.466	2.055
	10	0.7	1.034	0.466	2.521
Bolívar	1	0.8	1.203	0.327	0.327
	2	0.7	1.053	0.477	0.804
	3	1	1.504	0.026	0.831
	4	0.8	1.203	0.327	1.158
	6	1	1.504	0.026	1.184
	8	1	1.504	0.026	1.210
	10	1	1.504	0.026	1.236
Nariño	1	0.7	0.988	0.452	0.452
	2	0.6	0.847	0.593	1.045
	3	0.8	1.129	0.311	1.357
	4	0.9	1.270	0.170	1.527
	6	0.9	1.270	0.170	1.696
	8	0.9	1.270	0.170	1.866
	10	0.8	1.129	0.311	2.177

De acuerdo con la Tabla 2 y en relación con la Tabla 1, se muestra que se hizo el control de la cianuración a lo largo de 10 horas para cada una de las muestras, en las cuales se toma una alícuota de 1 mL de solución cianurada cada hora durante las primeras 4 horas, y luego cada 2 horas hasta completar las 10 horas; esto, con el fin de realizar titulaciones con un estándar de Nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) con una concentración de 0.01 N, con el cual se determina el cianuro de sodio presente en la solución. Este último dato se le resta a la cantidad de cianuro inicial para calcular el cianuro de sodio que se debe adicionar para mantener la concentración del mismo en la solución que está cianurando. Finalmente, se identifica el cianuro de sodio consumido total para definir si es rentable o no la cianuración a escala, o determinar posibles problemas. En el caso de las cianuraciones para los relaves de Antioquia, Nariño y Bolívar, el consumo de cianuro de sodio fue aceptable; y el consumo de este reactivo no está relacionado con el pH de la muestra sino a otros factores, como la concentración de elementos metálicos que presentan afinidad y tienden a generar complejos con el cianuro.

#### a. Preparación de muestras

Se tomaron muestras de 25 kg para de cada uno de los relaves de Nariño, Antioquia y Bolívar. Cada muestra fue homogenizada y tratada con el método del cono y cuarteo hasta obtener muestras finales de cianuración entre 550 g y 650 g. A cada una de las muestras



se le midió la concentración inicial de Hg, la cual se toma como base para el posterior cálculo de la remoción o retención del Hg al final del proceso.

En simultáneo se preparan los agentes de remoción con los cuales se hará el proceso de precipitación.

### **b. Preparación de agentes de remoción**

Para llevar a cabo las pruebas de remoción de mercurio, se planteó la adición de los distintos absorbentes en un sistema de agitación por lotes, donde cada solución obtenida de la cianuración de los 3 relaves de diferente procedencia fue puesta en agitación, por cinco minutos, con las proporciones definidas para cada caso.

Las proporciones se definieron a partir de la revisión bibliográfica, en la que algunos autores como Gabby y Elisse (2013) usaron sulfuro de zinc (ZnS) para remover mercurio presente en solución, en proporciones ZnS:Hg, con rangos de cien, mil y diez mil a uno. Y otros como Worthington et al. (2022) que usaron relaciones del orden de miles y Sandberg et al. (1984), que trabajaron con tasas en rangos entre 8 y 50 partes sustancia precipitante o adsorbente con respecto al contenido de mercurio disuelto. Por lo cual se establece trabajar con los reactivos de precipitación o adsorción en concentraciones (Hg: Agente de remoción) 1:100, 1:1.000 y 1:10.000. Con el fin de establecer en que orden se obtiene mejores resultados.

Las concentraciones de mercurio inicial en los relaves se encuentran entre 4 y 17 mg/L.

Para realizar el proceso de precipitación/adsorción, es necesario tener muestras de solución de 60 mL (acorde con los recipientes de muestra), en donde se realizará las pruebas con cada uno de los materiales seleccionados. A continuación, se muestra un ejemplo para calcular la masa de precipitante necesaria para un relave de concentración inicial de 5 mg/L.

$$\text{Masa de mercurio} = 5\text{ppm} * \left(\frac{1\text{ mg/L}}{1\text{ppm}}\right) * \left(\frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}}\right) * \left(\frac{1\text{ g}}{1000\text{ mg}}\right) * 60\text{ mL} = 0.0003\text{ g Hg}$$

$$\text{Masa de precipitante relación 1: 100} = 0,0003\text{ g Hg} * 100 = 0.03\text{ g precipitante}$$

$$\text{Masa de precipitante relación 1: 1000} = 0,0003\text{ g Hg} * 100 = 0.3\text{ g precipitante}$$

$$\text{Masa de precipitante relación 1: 10000} = 0,0003\text{ g Hg} * 100 = 3\text{ g precipitante}$$

Según el ejemplo anterior, estas fueron las masas calculadas de cada precipitante de acuerdo con la concentración inicial de la solución.

*Tabla 3. Concentración de Mercurio inicial y Masa de precipitante por relación de concentración.*



	<b>Antioquia</b>	<b>Bolívar</b>	<b>Nariño</b>
<b>Concentración Hg inicial (mg/L)</b>	2.696	8.865	16.002
<b>Gramos de agentes de remoción (Relación 1:100)</b>	0.016176	0.05319	0.096012
<b>Gramos de agentes de remoción (Relación 1:1000)</b>	0.161760	0.53190	0.960120
<b>Gramos de agentes de remoción (Relación 1:10000)</b>	1.617600	5.31900	9.601200

Dado lo anterior, se procedió a agregar las relaciones establecidas en los beaker de pruebas y se agitó durante 5 minutos. Luego, la solución fue filtrada y analizada para mercurio en absorción atómica bajo la técnica de vapor frío. Ver imágenes a continuación.



*Figura 11. Muestras de compuestos de remoción de mercurio.*

### **c. Cuantificación de mercurio**

Luego de efectuar el proceso de remoción de mercurio en cada una de las muestras, se prepararon muestras de la solución resultante con el fin de determinar la concentración final de Hg por medio del análisis de espectrofotometría por absorción atómica a través del método de vapor frío. Para dicho fin, la Figura 12 dispone de un diagrama de flujo que permite visualizar el proceso para la cuantificación de mercurio; con el fin de comparar la concentración de mercurio inicial (luego de 10 horas de cianuración) y la concentración final, luego de los procesos de remoción y determinar un porcentaje de remoción de mercurio para identificar los mejores agentes de remoción.

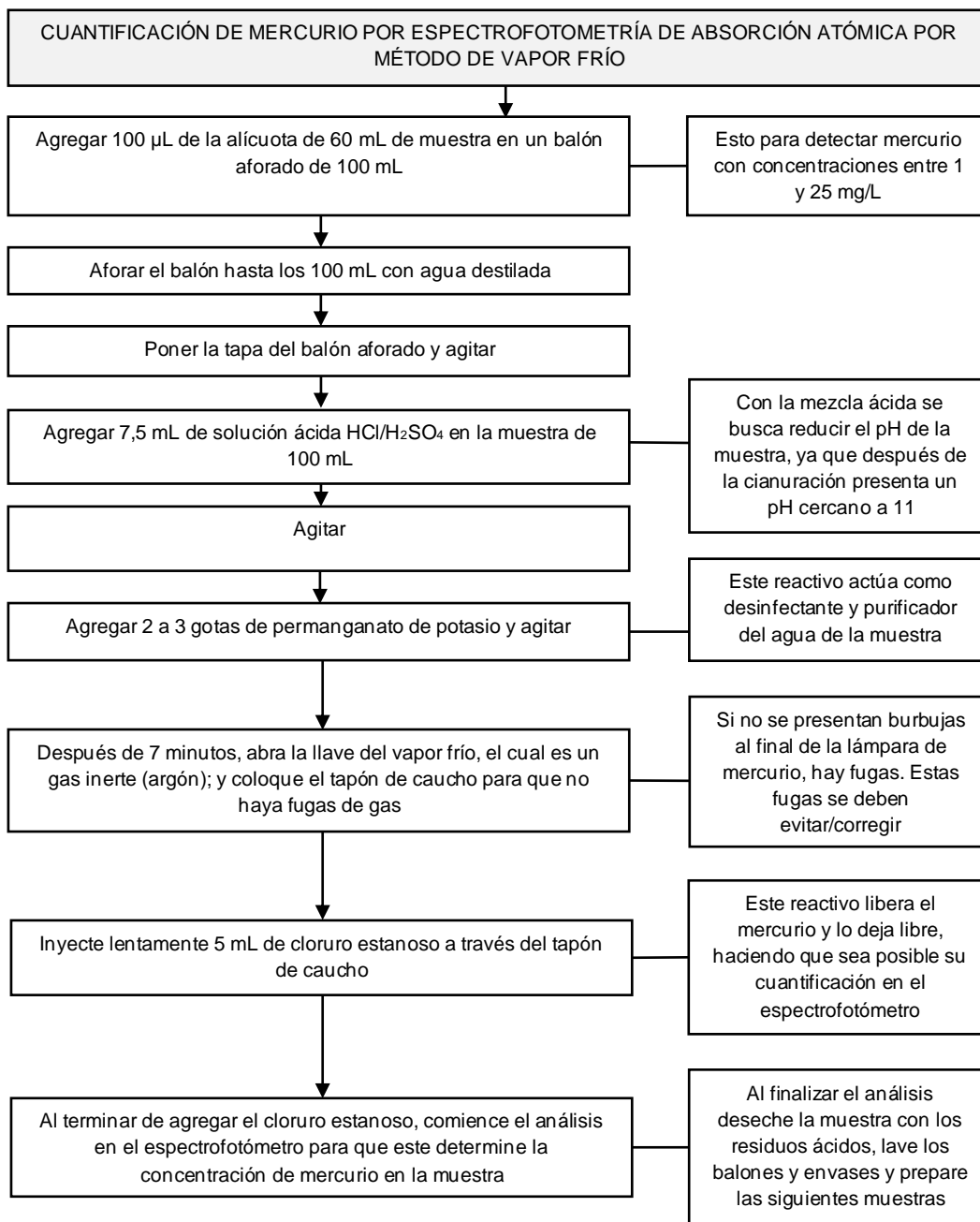


Figura 12. Diagrama de flujo para la cuantificación de mercurio por espectrofotometría

En la Figura 13 se observan las muestras ya precipitadas lista para el análisis de espectrofotometría por el método de vapor frío. Adicional a ello, en la Figura 14 se observa la preparación de las muestras para la posterior lectura de mercurio.



Figura 13. Soluciones de cianuración después de las pruebas de remoción.



Figura 14. Preparación de muestras para lecturas en espectrofotometría de absorción atómica.

La Figura 15 muestra el montaje para la lectura de mercurio en las muestras precipitadas, el cual consiste en la inyección de cloruro estañoso, que libera el vapor de mercurio y se dirige hacia la lámpara de mercurio del espectrofotómetro con ayuda de un gas inerte, como lo fue en este caso el argón. Posterior a ello, luego de la lectura, el mercurio se diluye de nuevo en una solución que contiene permanganato de potasio. De esta manera se analiza mercurio por el método de vapor frío.

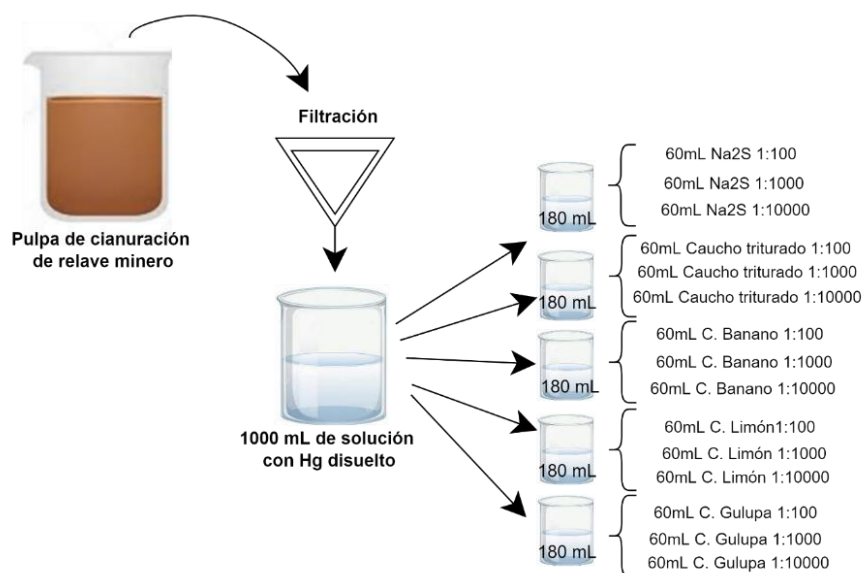


Figura 15. Lecturas de mercurio bajo la técnica de vapor frío.

En la Figura 16 se observa el esquema completo para la fase experimental del presente proyecto, desde la separación de la fase líquida de la pulpa de cianuración para la posterior precipitación y determinación de la concentración final de Hg en la solución. La separación de la fase líquida y la pulpa para la experimentación es la razón de que el espectrofotómetro para la técnica de vapor frío permite muestras líquidas y la presencia de sólidos en el momento del análisis generaría una obstrucción en el equipo que no permita una lectura e incluso un daño en el mismo. Para esto, de las 45 muestras se tomaron 60 mL, y estas muestras se dividieron en 30 mL, con el fin de medir la réplica de cada muestra, para un total de 90 muestras, donde cada una es probada con un agente de remoción con 5 minutos de agitación a condición de 350 rpm y fueron tomadas las observaciones experimentales en el análisis de espectrofotometría, como se observa al finalizar el esquema.

Con la medición de la concentración inicial de Hg en la solución y posteriormente en la solución obtenida del proceso de cianuración y la acción de cada uno de los absorbentes evaluados, se determina una diferencia de concentraciones la cual refleja la cantidad de Hg removido por el agente aplicado y que será reportada y analizada en secciones posteriores.

A continuación, se muestra el diagrama de proceso desde la preparación de las muestras y precipitantes, hasta la cuantificación de mercurio en medio acuoso.



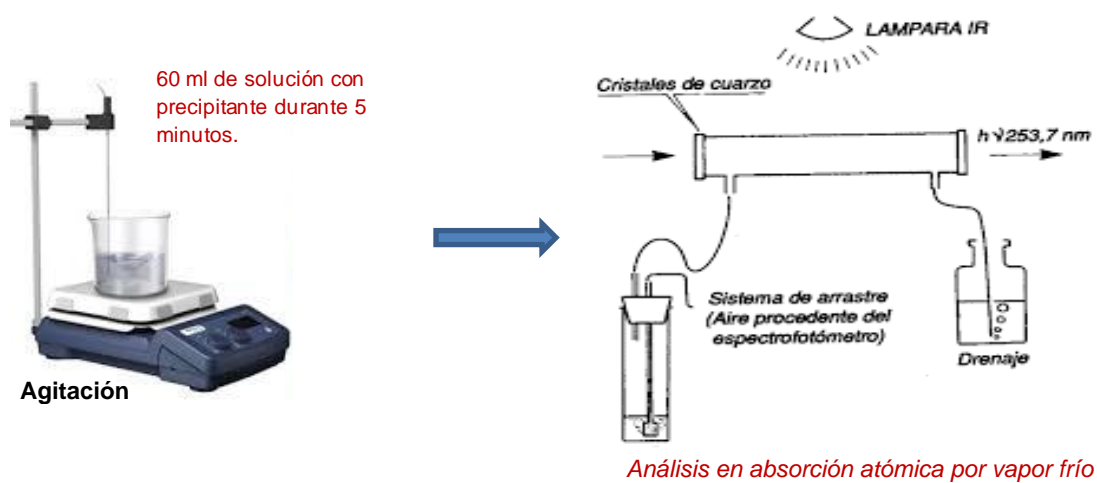


Figura 16. Representación esquemática de procedimiento experimental de remoción de mercurio.



## 6. Resultados

Para determinar la eficiencia de remoción de mercurio para cada una de las mediciones experimentales, fue necesario cuantificar la concentración inicial de mercurio en las muestras líquidas filtradas después de diez horas de cianuración. A continuación, en la Tabla 4 se muestran dichos resultados.

Tabla 4. Concentración de mercurio antes de las precipitaciones.

	RELAVE		
	Antioquia	Bolívar	Nariño
Concentración inicial de mercurio (mg/L)	2.696	8.865	16.002

A partir de las concentraciones de mercurio de la Tabla 4 se determina principalmente los gramos de agente de remoción requeridos para las relaciones (Hg: Agente de remoción) 1:100, 1:1,000 y 1:10,000; los cuales se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Gramos de agentes de remoción requeridos de acuerdo con las concentraciones iniciales de mercurio.

Relave	Antioquia	Bolívar	Nariño
Gramos agentes de remoción			
Relación 1:100	0.016176	0.05319	0.096012
Relación 1:1.000	0.161760	0.53190	0.960120
Relación 1:10.000	1.617600	5.31900	9.601200

**Nota:** se toman hasta 6 decimales debido a que se contaba con una balanza de precisión de dicha cantidad de dígitos.

Con base a los datos de la

Tabla 5 se prepararon los agentes de remoción para cada una de las mediciones; con lo cual, luego de las precipitaciones, adsorciones y bioadsorciones, se obtuvieron los resultados de la Tabla 6.



Tabla 6. Concentraciones finales de mercurio posteriores a las mediciones experimentales.

Relación de agente de remoción		Relave								
		Antioquia			Bolívar			Nariño		
		Concentración	1:100	1:1,000	1:10,000	1:100	1:1,000	1:10,000	1:100	1:1,000
	# Medición (mg Hg/L)									
Llanta triturada	1	2.5135	2.6724	1.8209	14.1708	7.7717	10.6759	13.8055	16.8685	17.6223
	2	2.4026	3.1681	2.2215	12.2939	10.2363	9.8869	16.3898	16.7231	17.0500
Cáscara de limón	1	4.0864	5.5770	3.3249	9.7165	7.7028	6.6564	13.4475	14.8800	10.1013
	2	5.6226	4.7217	3.3526	8.4809	6.7367	4.9232	12.6995	14.0303	9.0338
Cáscara de gulupa	1	4.6558	4.4330	3.5820	7.2288	6.5375	16.5972	15.7174	15.5262	13.0818
	2	4.4340	5.3029	3.0913	7.8050	2.4339	4.4582	15.2522	14.2153	14.0707
Cáscara de banano	1	1.9634	2.1638	2.3770	9.2860	10.0630	6.9033	15.2790	16.4156	14.4971
	2	0.6667	2.3539	2.4459	10.2669	4.4511	5.1502	15.7131	17.4006	15.0109
Sulfuro de sodio	1	1.6544	1.2337	2.2073	12.9052	11.9410	12.7924	3.9056	11.6440	0.7439
	2	1.4655	0.8896	1.2851	12.2559	11.1981	13.4376	3.7801	12.6181	3.1353

**Nota:** los resultados arrojados por el espectrofotómetro brindan una precisión de hasta 6 dígitos. No obstante, para el presente informe se truncan a 4 dígitos.

En la Tabla 6 se muestran dos mediciones en cada casilla, representando una medición inicial y su respectiva réplica para sustentar el modelo de diseño experimental escogido para este caso. En total hay 90 resultados, de los cuales 45 corresponden al modelo experimental 5x3x3, y las otras 45 mediciones se retribuyen a la réplica de cada una de las mediciones. Por otro lado, para visualizar mejor los resultados de la Tabla 6, se muestra a continuación la Figura, la cual se construye a partir del promedio de las dos mediciones.

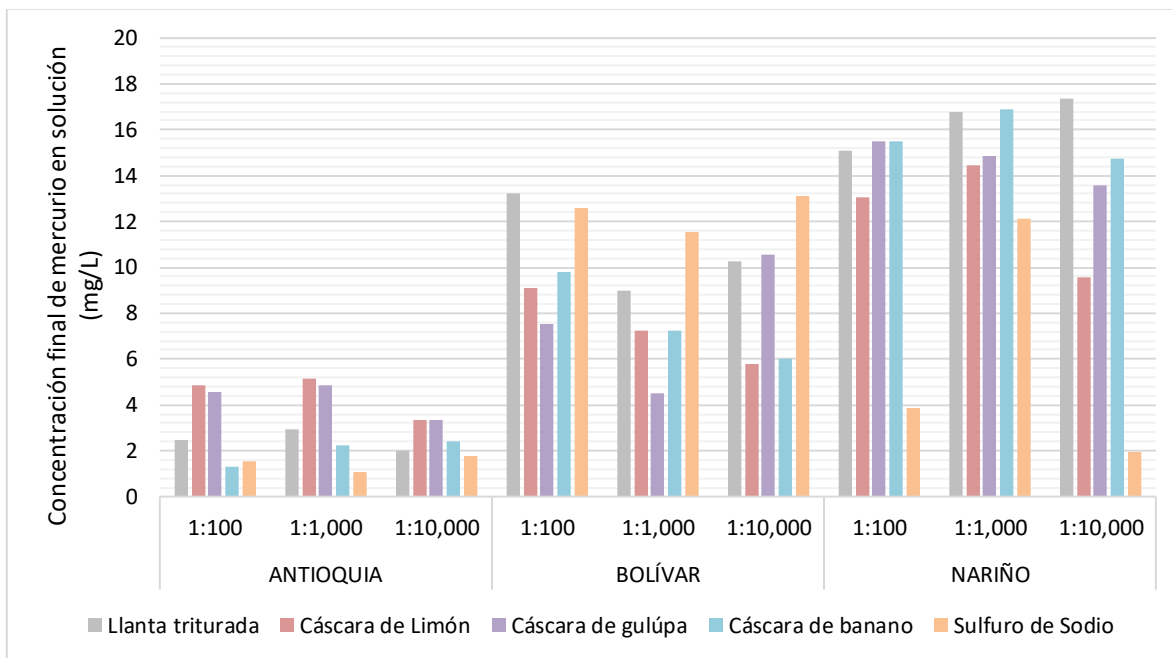


Figura 17. Concentración de mercurio final después del proceso de remoción para los relaves.

En la Figura 17, **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa que, para el caso de Antioquia y Nariño, el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) es el agente que presenta la mayor remoción. No obstante, en Antioquia se obtiene una remoción mayor con una relación de mercurio/precipitante de 1:1.000; mientras que, en Nariño, se presenta una mayor efectividad del sulfuro de sodio a una relación de concentración de 1:10.000. En el caso de Bolívar, los dos mejores precipitantes son: la cáscara de gulupa en una relación de 1:1.000 y la cáscara de banano en una relación de 1:10.000. Por otro lado, en los tres relaves se observa que la llanta triturada suele tener una menor eficiencia de remoción de mercurio en cualquier concentración; comparado con la concentración inicial encontrada en la Tabla 4.

Se evidencia que en los datos obtenidos no se encontró una diferencia significativa entre la relación (Hg: Agente de remoción) 1:1.000 y 1:10.000. Estos datos se pueden ver en detalle en el Anexo 1. Sin embargo, para propósito de simplificar el análisis, se muestran aquí las dos relaciones más representativas y su respectiva comparación frente a los agentes de remoción y el tipo de relave.

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 6 y su respectivo análisis por medio del método estadístico ANOVA, se determina que cada una de las variables a tener en cuenta: procedencia del relave, relación mercurio / agente de remoción y material precipitante, tienen una influencia directa en el resultado de la medición. Por otro lado, la única interacción entre variables que no genera un cambio tan drástico en el análisis del diseño experimental es la presentada entre el tipo de material precipitante y las relaciones de concentración, tal como se explica en el Anexo 1. Para observar el proceso de desarrollo





del ANOVA, desde la parte teórica hasta los resultados para el presente informe, remítase al Anexo 2.

A continuación, en la Tabla 7 se muestran los porcentajes de remoción de mercurio por precipitación, adsorción o bioadsorción de acuerdo con cada uno de los agentes seleccionados y sus respectivas mediciones de acuerdo con el diseño experimental planteado; teniendo en cuenta las concentraciones iniciales de la Tabla 4, y las concentraciones finales de la Tabla 6.

Tabla 7. Porcentajes de remoción de mercurio.

Relave	Relación de concentración Agente de remoción # medición		Relación de concentración mercurio / agente de remoción				
			1:100	1:1.000	1:10.000	mayor %	mejor relación
Antioquia	Llanta triturada	1	6.77%	0.87%	32.46%	32%	1:10.000
		2	10.88%	PN	17.60%		
	Cáscara de limón	1	PN	PN	PN	PN	1:10.000
		2	PN	PN	PN		
	Cáscara de gulupa	1	PN	PN	PN	PN	1:10.000 réplica
2							
Cáscara de banano	1	27.18%	19.74%	11.83%	75%	1:100 réplica	
	2	75.27%	12.69%	9.28%			
Sulfuro de Sodio	1	38.63%	54.24%	18.13%	67%	1:1.000 réplica	
	2	45.64%	67.00%	52.33%			
Bolívar	Llanta triturada	1	PN	12.33%	PN	12%	1:1.000
		2	PN	PN	PN		
	Cáscara de limón	1	PN	13.11%	24.91%	44%	1:10.000 réplica
		2	4.33%	24.01%	44.47%		
	Cáscara de gulupa	1	18.46%	26.25%	PN	73%	1:1.000 réplica
2		11.96%	72.54%	49.71%			
Cáscara de banano	1	PN	PN	22.13%	50%	1:1.000 réplica	
	2	PN	49.79%	41.90%			
Sulfuro de Sodio	1	PN	PN	PN	PN	1:1.000 réplica	
	2						
Nariño	Llanta triturada	1	13.73%	PN	PN	14%	1:100
		2	PN	PN	PN		
	Cáscara de limón	1	15.96%	7.01%	36.87%	44%	1:10.000 réplica
		2	20.64%	12.32%	43.55%		
	Cáscara de gulupa	1	1.78%	2.97%	18.25%	18%	1:10.000
2		4.69%	11.17%	12.07%			
Cáscara de banano	1	4.52%	PN	9.40%	9%	1:10.000	
	2	1.81%	-8.74%	6.19%			
Sulfuro de Sodio	1	75.59%	27.23%	95.35%	95%	1:10.000	
	2	76.38%	21.15%	80.41%			

Nota: PN: Prueba No Valida por error de medición del equipo.

De acuerdo con la Tabla 7, se observa que generalmente la mejor relación de mercurio / agente de remoción se encuentra en el valor de (Hg: Agente de remoción) 1:10,000. También se observa que, en Antioquia el mejor agente de remoción fue la cáscara de banano; en Bolívar la cáscara de gulupa y en Nariño el sulfuro de sodio. En cada uno de estos casos puede ser diferente el rendimiento ejercido por los diferentes materiales debido a la composición química y mineralógica de los relaves y su afinidad por los compuestos que se encuentran en cada uno de los agentes de remoción. Adicional a ello, se observa una eficiencia negativa al utilizar cáscara de gulupa y de limón en Antioquia y al usar sulfuro de sodio en Bolívar. Esto puede deberse al ambiente donde se cultivaron las frutas, o la contaminación de las cáscaras y los reactivos asociado a los vapores de mercurio encontrados en el ambiente.

A continuación, en la Figura 18 se muestran los datos de la Tabla 7, tomando el mayor porcentaje de remoción entre las distintas réplicas medidas.

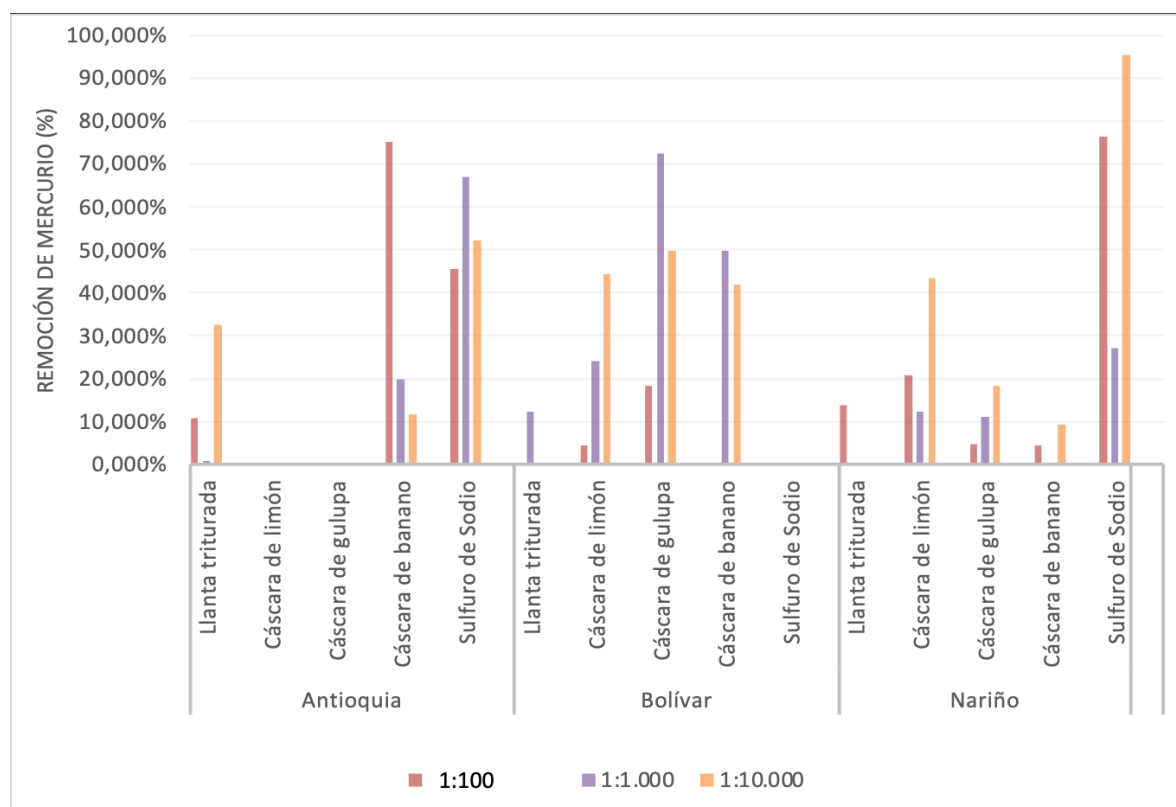


Figura 18. Porcentajes de remoción de mercurio por agente precipitante (Hg: Agente de remoción)

En la Figura 18 se evidencia que el sulfuro de sodio es la sustancia que mejor desempeño muestra en la precipitación de mercurio a partir del análisis de soluciones de cianuración obtenidas del material proveniente del departamento de Nariño, en la proporción 1:10,000, presentando un porcentaje máximo de reducción de mercurio promedio del 88%, sin dejar

de lado el alto porcentaje alcanzado en la solución de Antioquia, la cual llegó a un 61% en proporciones 1:1.000. Para Antioquia, el reactivo que tuvo mejor desempeño fue la cáscara de banana, la cual arrojó un porcentaje de remoción promedio del 51.23% en proporción 1:100. Por otro lado, en las soluciones de Bolívar el segundo con mejor desempeño, después de la cáscara de gulupa, alcanzando un 35% de reducción de mercurio en proporción 1:10.000, fue la cáscara de limón. Por su parte, el caucho triturado, en las soluciones de todos los relaves mostro un bajo desempeño ya que su máximo de remoción solo alcanzo el 25% en promedio con la solución de Antioquia, en proporción 1:10.000.

La Figura 19 hace referencia a los porcentajes de remoción de mercurio, de acuerdo con las zonas de estudio y al agente de remoción.

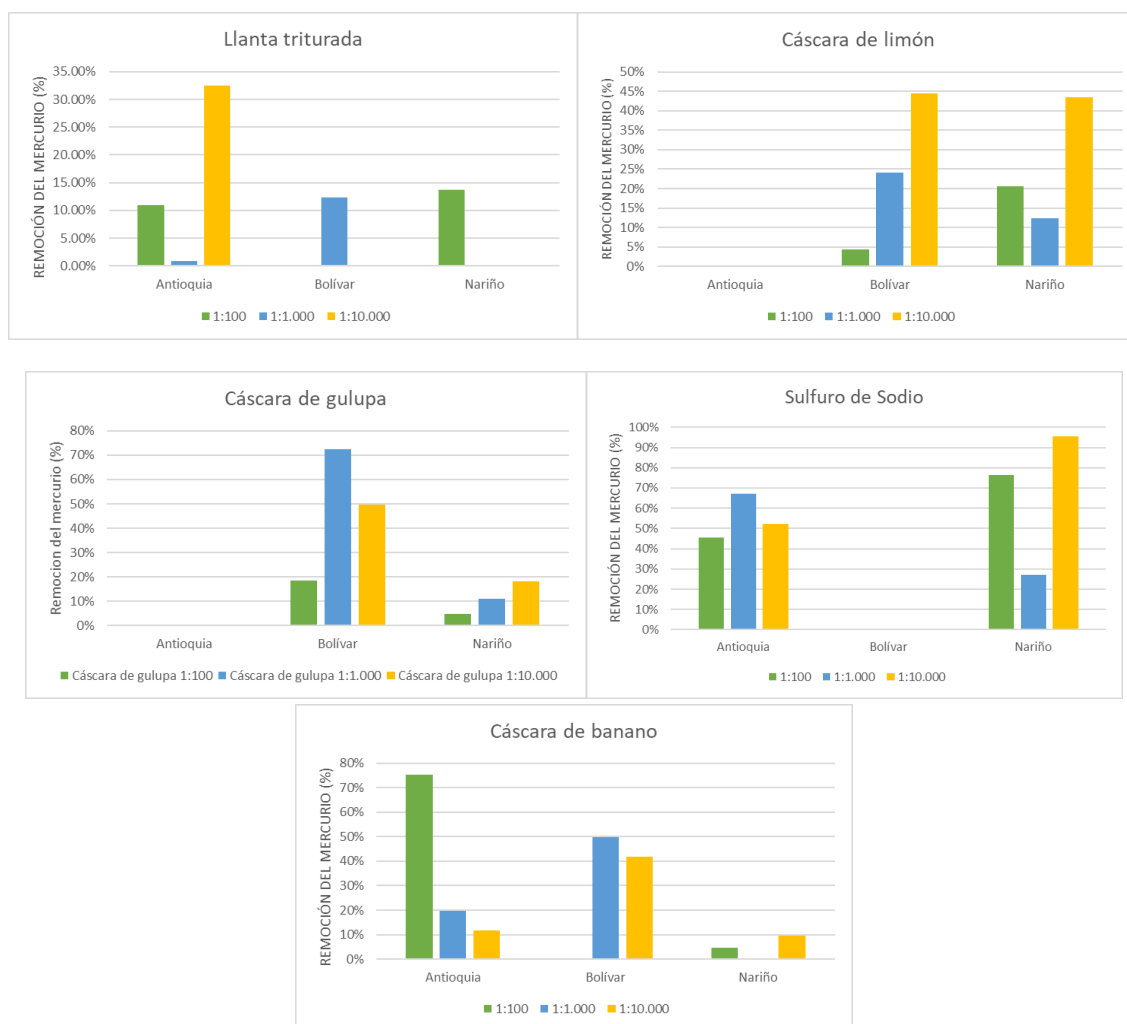


Figura 19. Porcentajes de remoción de mercurio vs agentes de remoción.

No existe un patrón general de comportamiento de cada uno de los absorbente seleccionados con el tipo de relave utilizado, una de las razones puede estar sujeta a la



oxidación del mercurio y la agitación a la que fue sometida la muestra no fue suficiente para sacar el óxido de mercurio de la superficie y con ello no generar la reacción del mercurio con el cianuro (CN<sup>-</sup>). Uno de los puntos revisar en futuros estudios corresponde al aumento de los tiempos de agitación con el fin de tratar de eliminar la mayor cantidad de óxidos que puedan estar presentes y que evitan que se aumenten las cantidades de Hg removido.



## 7. Conclusiones

El mayor porcentaje de remoción de mercurio en las pruebas realizadas corresponde al 95%, el cual fue obtenido con el uso de sulfuro de sodio en la proporción (Hg: Agente de remoción) 1:10.000 y dado para el relave proveniente de Nariño. Esto confirma los antecedentes observados por Sandberg et al. (1984) en el cual se alcanzó hasta un 99.9% de precipitación de este compuesto. Sin embargo, cabe resaltar que las tendencias no tan eficientes de los resultados pueden estar sujetas a la presencia de óxido de mercurio que ante una agitación no adecuada (en tiempo o en revoluciones) puede inhibir la reacción entre el mercurio y el cianuro por la no remoción de dicho óxido.

Aunque el caucho triturado no evidenció un buen desempeño comparado con los alcanzados con los otros compuestos, vale la pena evaluar su desempeño bajo el método de filtrado, en el cual se coloca un lecho del material sobre un embudo y se hace pasar solución con presencia de mercurio a través de este como lo hicieron Gabby y Eisele en 2013 con el sulfuro de zinc.

La remoción de mercurio en cualquiera de sus formas (precipitación, adsorción y bioadsorción) con el uso de materiales absorbente evidencia ser una alternativa complementaria para reducir la cantidad de mercurio que se libera al ambiente en procesos MAPE, así como el fomento de aprovechamiento de residuos para el desarrollo de economía circular.

La investigación y ejecución de estas alternativas para la remoción de mercurio son una alternativa accesible para los mineros y/o personas que desarrollan una minería MAPE o un aprovechamiento de los relaves asociados a esta actividad debido a que se tienen facilidad de acceso (disponibilidad y costo) a materiales de este tipo para el proceso.



## 8. Recomendaciones

Se recomienda llevar a cabo la fase experimental en un laboratorio con mayor hermeticidad e inocuidad, ya que, al realizar las pruebas directamente en la planta de procesamiento, se puede evidenciar condiciones no controladas que afecten en los resultados obtenidos.

El método de espectrofotometría por vapor frío mide mercurio en el orden de partes por billón (ppb), por lo cual se presenta una alta sensibilidad en los resultados, sobretodo debido a efectos de cambio de presión y temperatura que afectan a la absorbancia medida por el espectrofotómetro; se recomienda implementar un sistema de ventilación que mantenga las condiciones del ambiente de manera constante. Adicionalmente, se recomienda llevar a cabo el experimento con una muestra sintética que permita tener un mejor control sobre la concentración inicial de mercurio.

Existen diferentes variables que afectan los resultados de las mediciones, como lo son el error humano, la estandarización del método por cambios en el ambiente, la precisión en la medición de los precipitantes; pero, tener un mayor control de estas variables, además del orden y la higiene, se disminuye la incertidumbre y brinda unos resultados más reales y precisos.

Se recomienda dar diferentes tratamientos a los materiales biadsorbentes (cáscara de limón, gulupa y banano), variando tiempos de secado, temperatura de secado, forma de molienda y cualquier otra variación que pueda tener un efecto en el proceso de remoción de mercurio en soluciones cianuradas. Adicionalmente, se recomienda llevar a cabo la precipitación de mercurio con otros de los materiales mencionados dentro del apartado de antecedentes, ya que esto permite dar un panorama más claro de la eficiencia de remoción de mercurio con una gran variabilidad de materiales probados.

Se recomienda hacer mediciones de oro antes y después de las pruebas de remoción de mercurio para comprobar si estos materiales tienen un efecto directo sobre las partículas de oro disueltas en la solución cianurada.

Una recomendación final es llevar a cabo una evaluación de los costos asociados a la aplicación de estos procesos en la vida real para evaluar la viabilidad financiera y técnica para los mineros. Además, incluir los costos de eliminación y transporte de los residuos de proceso, ya que se consideran un factor importante.



## 9. Glosario

### Amalgama

Aleación de mercurio con otro u otros metales, como oro, plata, etc., generalmente sólida o casi líquida (RAE, 2022).

### Amalgamación

Procedimiento de concentración en el que los metales nativos se separan de los minerales no metálicos de la ganga mediante un mojado selectivo de las superficies metálicas por el mercurio (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Cianicidas

Minerales metálicos (marcasita, pirrotina, minerales de cobre, arsenopirita) y metales pesados (mercurio, arsénico, entre otros) asociados a minerales fuentes de metales preciosos que pueden disolverse fácilmente en las soluciones de cianuro, y que lo consumen e impiden que el oro y la plata sean reaccionados por él. Son responsables de impartir características refractarias a las menas de metales preciosos (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Cianuro (CN<sup>-</sup>)

Compuesto químico ampliamente usado en las plantas de tratamiento de minerales de oro para disolver oro y plata (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Cianuración

Método para extraer oro o plata a partir de un mineral triturado o molido, mediante disolución en una solución de cianuro de sodio o potasio (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Colas

Las colas corresponden al material resultante de procesos de lixiviación y concentración de minerales que contiene muy poco metal valioso, las cuales pueden ser nuevamente tratadas o desechadas (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Compuestos de mercurio

Se entiende toda sustancia que consiste en átomos de mercurio y uno o más átomos de elementos químicos distintos que puedan separarse en componentes diferentes solo por medio de reacciones químicas: cloruro de mercurio (I) o calomelanos, óxido de mercurio (II), sulfato de mercurio (II), nitrato de mercurio (II), mineral de cinabrio y sulfuro de mercurio (Convenio de Minamata) (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Desechos de mercurio



Se entienden sustancias u objetos: a) que constan de mercurio o compuestos de mercurio; b) que contienen mercurio o compuestos de mercurio; o c) contaminados con mercurio o compuestos de mercurio, en una cantidad que exceda los umbrales pertinentes definidos por la Conferencia de las Partes, en colaboración con los órganos pertinentes del Convenio de Basilea de manera armonizada, a cuya eliminación se procede, se propone proceder o se está obligado a proceder en virtud de lo dispuesto en la legislación nacional o en el presente Convenio (Convenio de Minamata) (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Mercurio

Elemento químico metálico, de número atómico 80, líquido, de color blanco y brillo plateado, muy pesado, tóxico, mal conductor del calor y muy bueno de la electricidad, poco abundante en la corteza terrestre y que se usa en la fabricación de plaguicidas, instrumentos técnicos o científicos, espejos y aleado con el oro y la plata, en odontología y medicina (RAE, 2022).

### Minería artesanal y a pequeña escala (MAPE)

Operaciones de minería formal o informal de exploración, extracción, procesamiento y transportación. MAPE es generalmente de intensidad baja en capital y hace uso de tecnología laboral de intensidad alta (*Iniciativa Para La Transparencia de Las Industrias Extractivas (EITI)*, 2022).

### Observación

En diseño de experimentos, es una medida en las condiciones determinadas por uno de los tratamientos.

### Relave

Teniendo en cuenta que a la fecha no existe una definición del término “*Relave*” dentro de la legislación legal vigente, para este documento se acoge la misma definición de Colas. *Las colas corresponden al material resultante de procesos de lixiviación y concentración de minerales que contiene muy poco metal valioso, las cuales pueden ser nuevamente tratadas o desechadas* (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Relavera

Teniendo en cuenta que a la fecha no existe una definición del término “*Relavera*” dentro de la legislación legal vigente, para este documento se acoge la misma definición de “*Laguna de Colas*”. *1. Depresión usada para confinar las colas resultantes del proceso de beneficio. 2. Área cuyo límite más bajo corresponde a un muro o presa de contención, hacia la cual circulan los efluentes provenientes del beneficio, cuya primera función es permitir suficiente tiempo para que las arenas y los metales pesados se sedimenten o para que el cianuro sea destruido antes que el agua “clara” sea descargada o recirculada al molino* (Glosario Técnico Minero, 2003).

### Riesgo





Probabilidad o posibilidad de que el manejo, la liberación al ambiente y la exposición a un material o residuo, ocasionen efectos adversos en la salud humana y/o al ambiente (Glosario Técnico Minero, 2003).

Sitio contaminado por mercurio

Los sitios contaminados, según artículo 12 del convenio de Minamata, se consideran aquellas áreas que están contaminados con mercurio o compuestos de mercurio y pueden generar un daño a la salud humana y medio ambiente (Glosario Técnico Minero, 2003).



## Bibliografía

- Rocha, M., Paz, I., & Tejada, C. (2018). Empleo de residuos de Gulupa (*Passiflora edulis* f. *edulis*) para la bioadsorción de mercurio de aguas sintéticas a concentraciones equivalentes a las generadas por la explotación aurífera. *RUMBO* 20.30. CONAMAR, 1-11. Retrieved from <http://www.conama.org/conama/download/files/conama2018/CT%202018/222224321.pdf>
- UTADEO. (2017, 11 02). *Investigación tadeísta sobre reutilización del caucho de las llantas es protagonista en sección de Ciencia de El Tiempo*. Retrieved from <https://www.utadeo.edu.co/es/noticia/utadeo-en-los-medios/home/1/investigacion-tadeista-sobre-reutilizacion-del-caucho-de-las-llantas-es-protagonista-en-seccion-de>
- Semana. (2018, 07 24). *Así se distribuye el mercurio legal en nuestro país*. Retrieved from Legalidad: <https://www.semana.com/contenidos-editoriales/colombia-sin-mercurio/articulo/asi-se-distribuye-el-mercurio-legal-en-nuestro-pais/576622/#:~:text=El%20precio%20por%20kilo%20del,los%20150.000%20y%20600.000%20pesos>.
- González, M., Bodas, A., Rubio, M., Martell, N., Trasobares, E., Ordóñez, J., . . . Torres, M. (2014). Efectos sobre la salud del metilmercurio en niños y adultos; estudios nacionales e internacionales. *Nutrición Hospitalaria*, 989-1007. Retrieved from <https://scielo.isciii.es/pdf/nh/v30n5/03revision02.pdf>
- Lara, A. (2021). *Diseño Estadístico de Experimentos*. España: Universidad de Granada.
- Misra, M., Lorengo, J., Nanor, J., & Bucknam, C. (1998). Removal of mercury cyanide species from solutions using dimethyl dithiocarbamates. *Minerals & Metallurgical Processing*, 60-64.
- Allen, J., & Misra, M. (1996). *The removal of mercury from cyanide leach solutions using potassium dimethyl dithiocarbamate*. Virginia: University of Nevada.
- Espinoza, J., & Marshall, R. (2016). *Evaluación del poder bioabsorbente de las cáscaras de cítricos "limón y toronja" para la eliminación de metales pesados; Plomo (Pb) y Mercurio (Hg) en aguas residuales sintéticas*. Guayaquil, Ecuador: Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química. Retrieved from <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/18100>
- Salinas , E., Rivera, I., Carrillo, R., Patiño , F., Hernández, J., & Hernández, L. (2004). Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurados con ozono. *Revista de la Sociedad Química de México*.



- Stapper et al, D. (2021). *Best Management Practices for Cyanide Use in the Small- Scale Gold Mining Sector*.
- Kantarci, S., & ALP, I. (2019). Removal of mercury from cyanide solution. *Karadeniz Chemical Science and Technology*(4), XX-XX. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/913887>
- Marshall, B., Veiga, M., da Silva, H., & Davée, J. (2020). Cyanide Contamination of the Puyango-Tumbes River Caused by Artisanal Gold Mining in Portovelo-Zaruma, Ecuador. *Current Environmental Health Reports*(7), 303-310. doi:<https://doi.org/10.1007/s40572-020-00276-3>
- David. (2017, 03 18). *911 Metallurgist*. Retrieved from <https://www.911metallurgist.com/metallurgia/cianuracion-oro-plata/>
- Dzombak, D., Ghosh, R., & Wong-Chong, G. (2005). *Cyanide in water and soil: chemistry, risk and management*. Boca Raton: CRC Press: Taylor and Press Group. Retrieved from <https://www.taylorfrancis.com/books/edit/10.1201/9781420032079/cyanide-water-soil-david-dzombak-rajat-ghosh-george-wong-chong>
- Velásquez-López, P., Veiga, M., Klein, B., Shandro, J., & Hall, K. (2011). Cyanidation of mercury-rich tailings iun artisanal and small-scale gold mining: identifying strategies to manage environmental risk in Southern Ecuador. *Cleaner Production*, 19, 1125-1133. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.09.008>
- Aliprandini, P., Veiga, M., Marshall, B., Scarazzato, T., & Espinosa, D. (2020). Investigation of mercury cyanide adsorption from synthetic wastewater aqueous solution on granular activated carbon. *J Water Process Eng*, 34, 1-6. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101154>
- Adams, M. (1991). The mechanisms of adsorption of Hg(CN)<sub>2</sub> and Hg(Cl)<sub>2</sub> on to activated carbon. *Hydrometallurgy*, 26(2), 201-210. doi:[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90031-G](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90031-G)
- Flynn, C., & McGill, H. (1995). *Cyanide chemistry - precious metals processing and waste treatment. Information Circular 9429*. United States Department of the Interior, United States Bureau of Mines.
- Aylett, B. (1973). Mercury (II) Pseudohalides: Cyanide, Thiocyanate, Selenocyanate, Azide, Fulminate. *Comprehensive Inorganic Chemistry*(3), 304-306.
- Rodríguez Parra, M. X., Jiménez Villamarín, J. E., & Carvajal Rico, K. R. (2017). *Estudios comparativos de mezclas asfálticas aplicando el método Mashall con la adición de*



*ceniza de cascarilla de arroz caucho triturado con los agregados de los ríos Magdalena Cucuana y Saldaña. Universidad Piloto de Colombia.*

Boniolo, M. (2008). *Biossorção de urânio nas cascas de banana. En : Dissertação de Maestría, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidad de São Paulo.*

Muñoz Echeverri, L., Imbachí Narváez, P., Ospina Arbeláez, L., Quiceno Rico, J., Cardona Bermúdez, L., Gómez, D., . . . Ar. (2016). *Antocianinas a partir de subproductos de gulupa : extractos y usos. Sena.*



### Anexo 1. Método de análisis estadístico ANOVA para diseño de experimentos

Para el desarrollo del ANOVA, se debe calcular la suma de cuadrados, los grados de libertad, los cuadrados medios, el estadístico de prueba (F calculada), y la F crítica; con un intervalo de confianza de 0,05. A continuación, se muestra la parte teórica junto con el desarrollo de la parte práctica, de acuerdo con los resultados de las mediciones de mercurio después del proceso de remoción.

#### Suma de cuadrados (SC)

Se debe calcular la suma de cuadrados para el efecto de cada uno de los factores en el análisis y las interacciones entre factores. Es decir, debe medirse el efecto de A, B y C, y las interacciones AB, AC, BC y ABC. Adicional a ello se debe medir el error y la suma de cuadrados total.

$$SCA = \sum_{i=1}^a \frac{Y_{i...}^2}{bcn} - \frac{Y_{....}^2}{N}; \quad SCB = \sum_{j=1}^b \frac{Y_{.j..}^2}{acn} - \frac{Y_{....}^2}{N}; \quad SCC = \sum_{k=1}^c \frac{Y_{...k.}^2}{abn} - \frac{Y_{....}^2}{N}$$

$$SCAB = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{Y_{ij..}^2}{cn} - \frac{Y_{....}^2}{N} - SCA - SCB$$

$$SCAC = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \frac{Y_{i.k.}^2}{bn} - \frac{Y_{....}^2}{N} - SCA - SCC$$

$$SCBC = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{Y_{.jk.}^2}{an} - \frac{Y_{....}^2}{N} - SCB - SCC$$

$$SCT = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n Y_{ijkl}^2 - \frac{Y_{....}^2}{N}$$

$$SC\ ERROR = SC\ TOTAL - SCA - SCB - SCC - SCAB - SCAC - SCBC$$

Donde:

- a: número de niveles en a.
- b: número de niveles en b.
- c: número de niveles en c.
- n: número de réplicas.
- N: número total de observaciones.

#### Grados de libertad (GL)



Se deben calcular los grados de libertad para cada uno de los efectos y las interacciones.

$$GL A = a - 1 ; GL B = b - 1 ; GL C = c - 1$$

$$GL AB = (a - 1)(b - 1) ; GL AC = (a - 1)(c - 1) ; GL BC = (b - 1)(c - 1)$$

$$GL ABC = (a - 1)(b - 1)(c - 1) ; GL Error = abc(n - 1) ; GL Total = abc n - 1$$

### Cuadrados medios (CM)

Para calcular los cuadrados medios, se tienen en cuenta las siguientes ecuaciones.

$$CMA = \frac{SCA}{GL A} ; CMB = \frac{SCB}{GL B} ; CMC = \frac{SCC}{GL C}$$

$$CMAB = \frac{SCAB}{GL AB} ; CMAC = \frac{SCAC}{GL AC} ; CMBC = \frac{SCBC}{GL BC}$$

$$CMABC = \frac{SCABC}{GL ABC} ; CM ERROR = \frac{SC ERROR}{GL ERROR}$$

Para el cálculo de los cuadrados medios no es necesario calcular los cuadrados medios totales, ya que no se requieren para cálculos posteriores.

### Estadístico de prueba (Fo)

Para el cálculo del estadístico de prueba se tienen en cuenta las siguientes ecuaciones.

$$Fo A = \frac{CMA}{CM ERROR} ; Fo B = \frac{CMB}{CM ERROR} ; Fo C = \frac{CMC}{CM ERROR}$$

$$FoAB = \frac{CMAB}{CM ERROR} ; FoAC = \frac{CMAC}{CM ERROR} ; FoBC = \frac{CMBC}{CM ERROR}$$

$$Fo ABC = \frac{CMABC}{CM ERROR}$$

### Estadístico de prueba crítico (F crítico)

Para el cálculo del F crítico, se tuvo en cuenta una función en Excel, donde los datos de entrada son el intervalo de confianza ( $\alpha=0.05$ ), los grados de libertad de cada efecto y los grados de libertad del error. La importancia de calcular el estadístico de prueba F y F crítico, radica en el posterior análisis a partir de la siguiente campana Gaussiana.

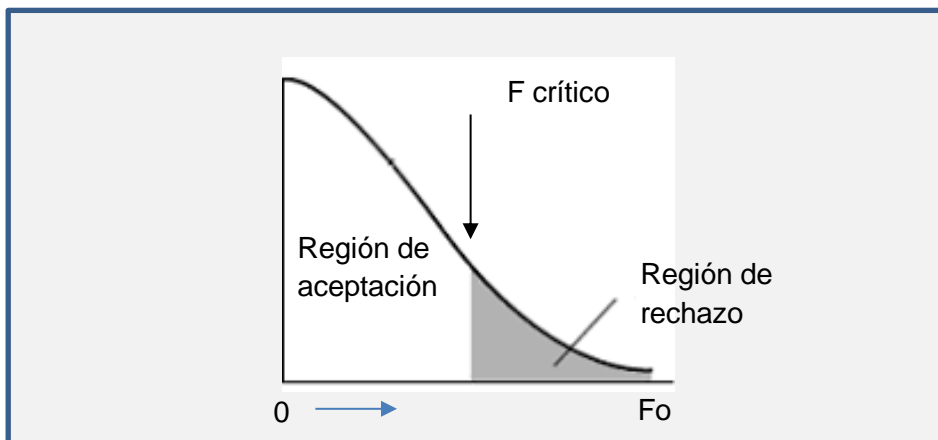


Figura 19. Campana de Gauss con estadístico de prueba.

Cuando el estadístico de prueba  $F$  es mayor al  $F$  crítico, significa que se encuentra en la zona de rechazo, por lo que se rechaza la hipótesis nula. Es decir, si se rechaza la hipótesis nula en este diseño experimental, significa que se presenta un efecto entre el factor y los resultados de la precipitación de mercurio.

### Aplicación del análisis estadístico ANOVA para el diseño de experimentos planteado

Los resultados de las observaciones en el desarrollo del experimento se muestran a continuación:

Tabla 8. Resultados de las observaciones experimentales.

	A1			A2			A3		
	B1	B2	B3	B1	B2	B3	B1	B2	B3
C1	2.513546	2.672447	1.820876	14.1708	7.771679	10.675888	13.805546	16.868484	17.622347
	2.402636	3.168104	2.221522	12.293889	10.236323	9.886889	16.389768	16.723056	17.05
C2	4.086398	5.576971	3.324916	9.716513	7.702789	6.656445	13.447515	14.880041	10.101319
	5.622644	4.721731	3.35258	8.480936	6.736692	4.923173	12.699457	14.030334	9.03379
C3	4.655807	4.433028	3.581972	7.228791	6.537496	16.597205	15.71737	15.526222	13.081843
	4.433986	5.30289	3.091326	7.804977	2.433933	4.458214	15.252156	14.215278	14.070739
C4	1.963353	2.163839	2.376983	9.285952	10.062995	6.903286	15.278986	16.415634	14.497137
	0.666663	2.353903	2.445904	10.266931	4.451145	5.150161	15.713096	17.400586	15.010892
C5	1.65441	1.233667	2.207346	12.905181	11.94103	12.792416	3.905596	11.64398	0.743928
	1.465511	0.889606	1.285074	12.255948	11.198128	13.437577	3.780103	12.618119	3.135294

Por otro lado, los resultados del ANOVA son los siguientes:



Tabla 9. Resultados ANOVA.

FV	SC	GL	CM	Fo	F crítica
Efecto A	1558.30048	2	779.150239	286.358969	3.20431729
Efecto B	19.2128013	2	9.60640063	3.53061431	3.20431729
Efecto C	103.022599	4	25.7556498	9.46590396	2.57873918
Efecto AB	82.609091	4	20.6522727	7.59027365	2.57873918
Efecto AC	499.336425	8	62.4170531	22.9399698	2.15213288
Efecto BC	46.5821324	8	5.82276655	2.14002556	2.15213288
Efecto ABC	101.002374	16	6.31264837	2.32007049	1.87396762
Error	122.43989	45	2.72088645	-	-
Total	2532.50579	89	-	-	-

Según la teoría explicada al comienzo del presente Anexo, para comprender la influencia de cada uno de los factores en el resultado del análisis experimental y sus interacciones en el ANOVA, hay que verificar los valores de las últimas dos columnas de la Tabla 9, correspondientes al estadístico de prueba y el estadístico de prueba crítico. Todos los factores y sus interacciones sobrepasan al estadístico de prueba crítico, a excepción del efecto BC, lo que quiere decir que no hay mayor influencia entre el tipo de precipitante y las concentraciones empleadas. No obstante, que el resto de las hipótesis nulas se rechace, significa que los tres factores, correspondientes a la relación de mercurio / agente de remoción, la procedencia del relave y el tipo de precipitante si influye en las pruebas experimentales.



## Anexo 2. Figuras complementarias a los resultados obtenidos en las mediciones experimentales

A continuación, se muestran las figuras correspondientes a la remoción de mercurio por cada departamento, variando la proporción de mercurio / agente de remoción y el tipo de agente.

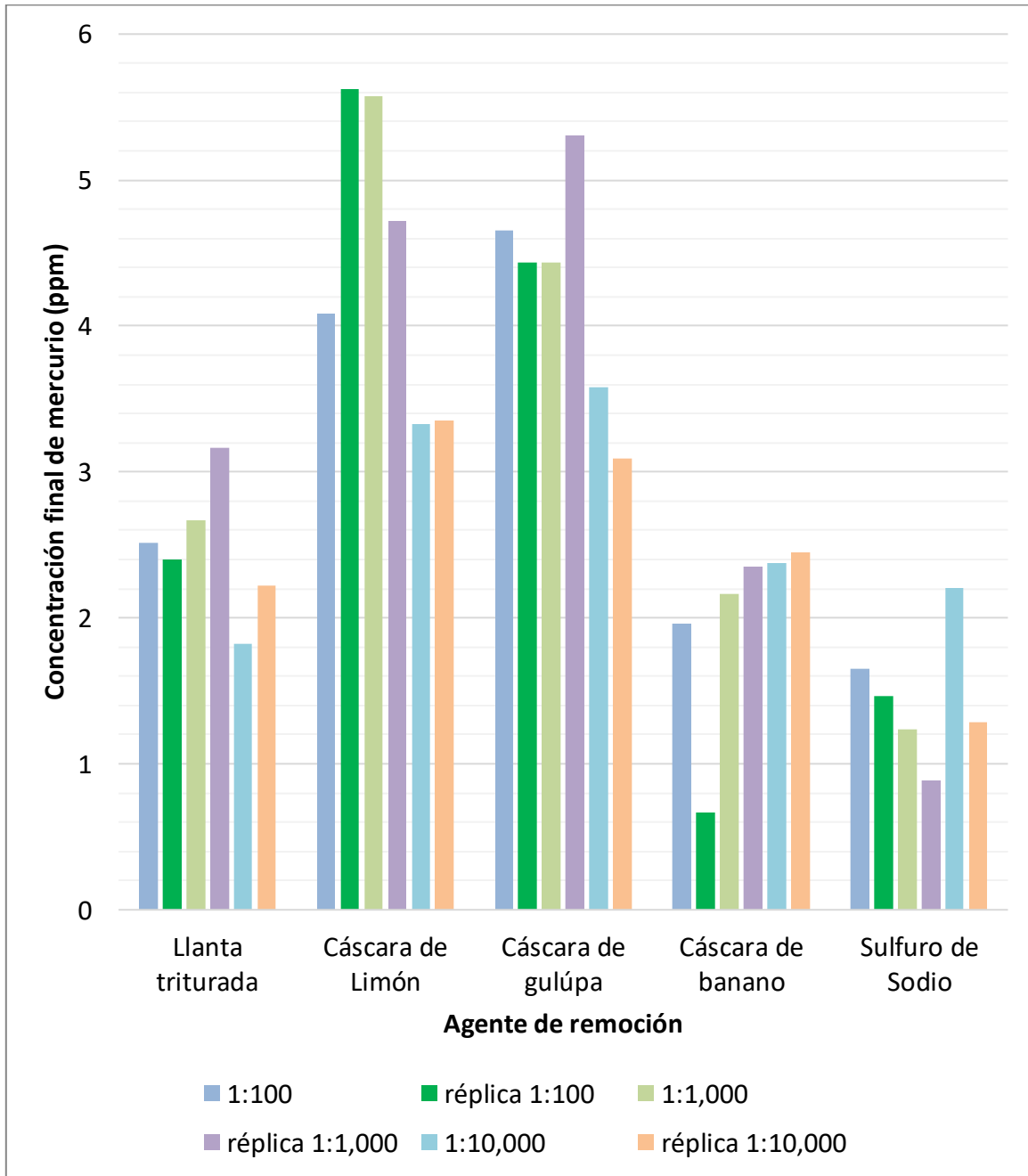


Figura 20. Remoción de mercurio en muestras de Antioquia.

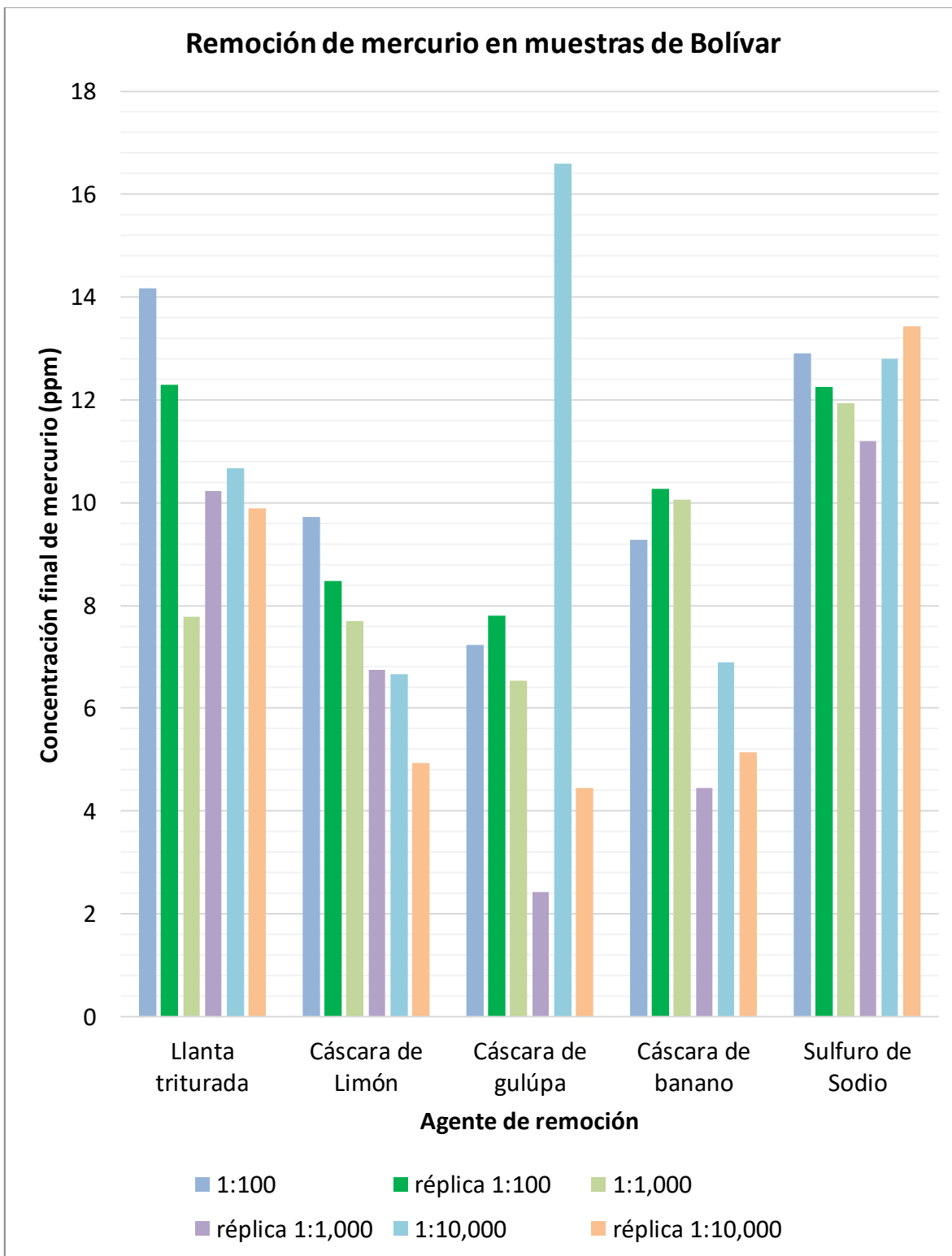


Figura 21. Remoción de mercurio en muestras de Bolívar.

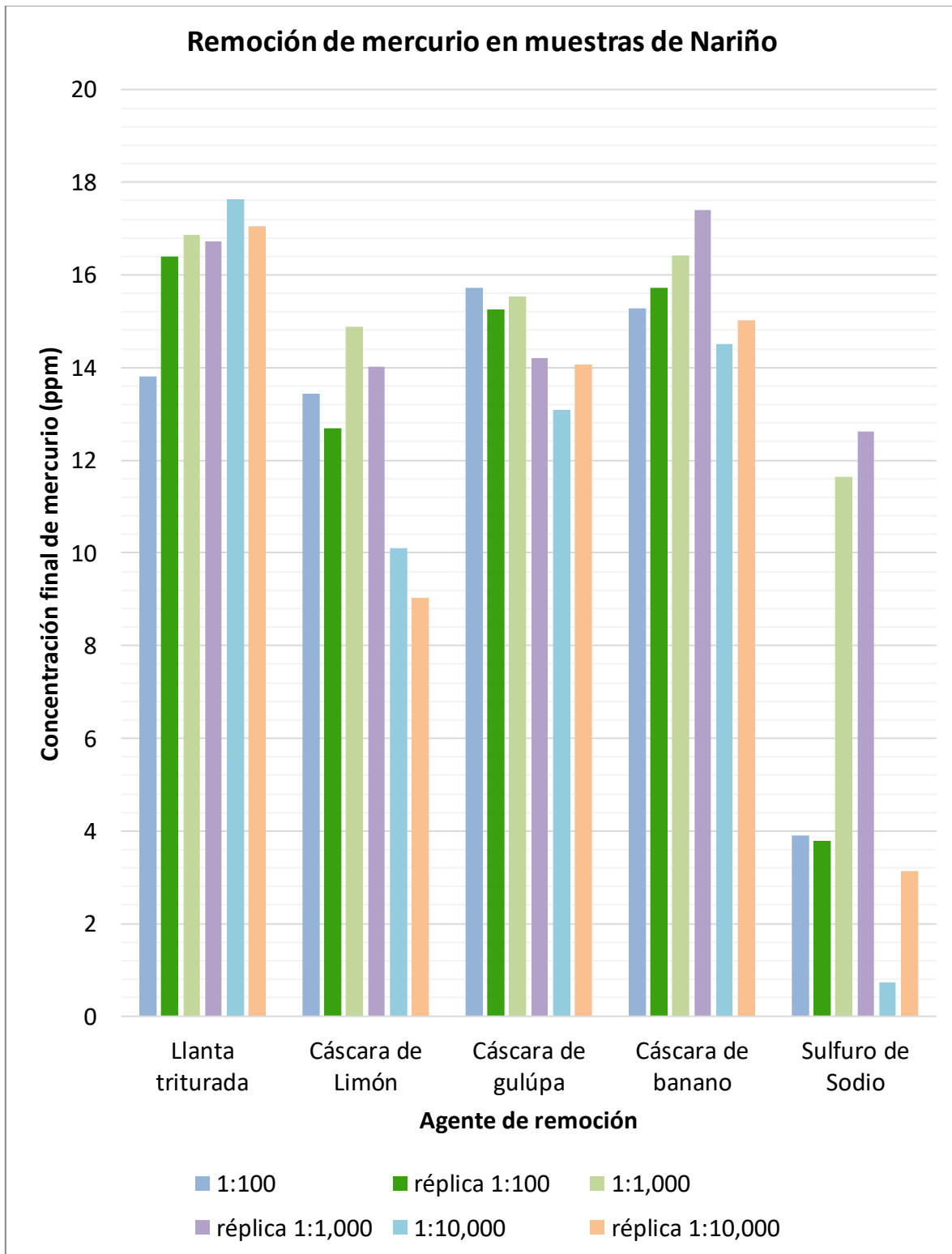


Figura 22. Remoción de mercurio en muestras de Nariño.



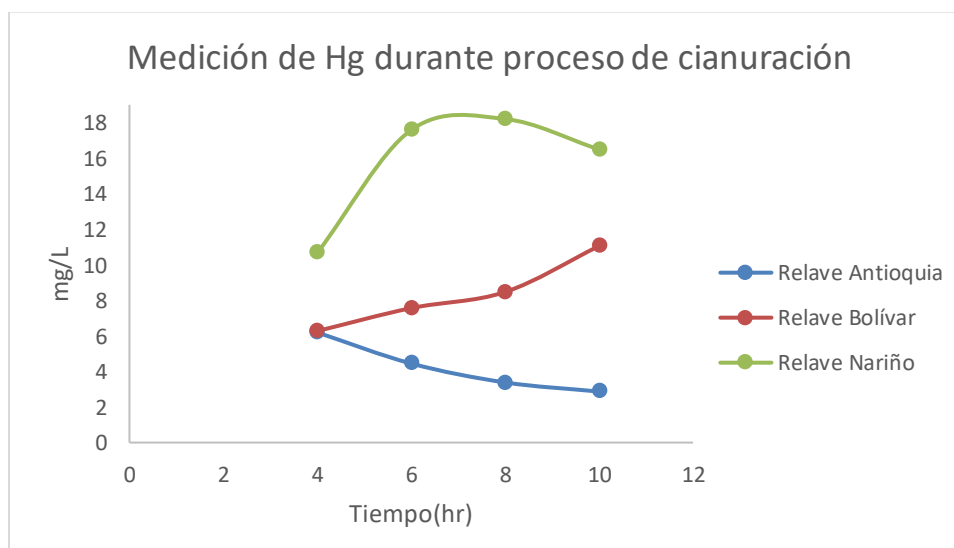
### Anexo 3. Pruebas de cianuración

Con el fin de evaluar el desempeño de los reactivos seleccionados para la precipitación, adsorción o bioadsorción de mercurio, se realizaron pruebas típicas de cianuración, a escala de laboratorio, sobre relaves de MAPE provenientes de los departamentos de Antioquia, Bolívar y Nariño. Las condiciones generales del proceso de cianuración se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones generales de la cianuración.

Parámetros	Características
Relación Solido: Liquido	1:2.5
pH Alcalino	10-11 (Alcalinizado con cal)
[NaCN]	1 g/l
Agitación	350 rpm
Tiempo de cianuración	10 horas

Para determinar la concentración de mercurio disuelto, se realizaron pruebas de cianuración con un tiempo de duración de 10 horas de cada uno de los 3 tipos de relaves y sin la adición de ningún tipo de precipitante con la intención de evaluar la potencial existencia de un punto máximo de presencia de Hg en la solución generada del proceso de cianuración, en las cuales se extraen alícuotas a la cuarta, sexta, octava y décima hora. No obstante, la concentración a la hora 10 es la más importante, ya que esta será la concentración inicial o concentración base con la cual se va a comparar el resultado de las pruebas de precipitación y calcular la extracción final alcanzada por cada material. A continuación, la Figura 23 muestra la concentración de mercurio medida a lo largo del proceso de cianuración.



*Figura 23. Curvas de mercurio disuelto durante las pruebas de cianuración sin adición de agentes de remoción de Hg.*

En la Figura 24 se observan diferentes tendencias para cada uno de los relaves; esto puede deberse a sus variables como la composición química, física y mineralógica, y sus características geológicas, por ejemplo, en el caso de Bolívar, el mercurio se libera de la roca y queda en la solución, por el fenómeno de afinidad por el oro y por los metales pesados, como el mercurio, generando así variaciones en la liberación del mercurio metálico y su reporte en la solución.

Una vez finalizada la cianuración de cada relave, se filtraron los residuos del proceso de cianuración y se obtuvieron volúmenes de solución entre 900 mL y 1000 mL. Los cuales fueron divididos en volúmenes iguales para probar la capacidad de remoción de mercurio de la cáscara de banana, la cáscara de gulupa, la cáscara de limón, el caucho de llanta triturado y el sulfuro de sodio en distintas concentraciones. Con esto, el volumen de solución obtenido por cianuración para evaluar cada sustancia fue de 180 mL, que se dividió en tres partes de 60 mL para evaluar las proporciones propuestas por precipitante. Lo anterior se evidencia en la Figura 25.



*Figura 24. Alícuotas de soluciones de cianuración con pruebas de agentes de remoción.*