



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Análisis termodinámico del  
efecto de la temperatura en  
la estabilización del mercurio  
en la pequeña minería**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero de Minas y Metalurgista**

**P R E S E N T A**

Roberto Elías Mijares Silva

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Dandy Calla Choque



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN  
CIENCIAS DE LA TIERRA  
OFICIO FING/DICT/0473/2022

SR. Roberto Elías Mijares Silva  
P r e s e n t e

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento que la opción de titulación: Por Tesis, así como el tema y contenido propuestos por el Dr. Dandy Calla Choque en calidad de Director de Tesis aprobados por el comité de titulación de la carrera de Ingeniería de Minas y Metalurgia y se muestran a continuación.

Análisis termodinámico del efecto de la temperatura en la estabilización del mercurio en la pequeña minería

Por otra parte, le comunico que le ha sido asignado el siguiente jurado que tendrá como función básica, avalar su trabajo escrito y autorizar la réplica oral requerida para la obtención del título profesional, de acuerdo con el Reglamento de Opciones de Titulación vigente

PRESIDENTE:	M. C. Miguel Márquez Martínez
VOCAL:	Dr. Dandy Calla Choque
SECRETARIO:	Dr. José Enrique Santos Jallath
1ER. SUPLENTE:	Dr. Héctor Manuel Torres Domínguez
2DO. SUPLENTE:	M.I. Guadalupe Ochoa Pastor

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de Administración Escolar, en el sentido que se imprima en lugar visible de cada ejemplar del trabajo escrito, el título de este.

Asimismo, le recuerdo que, para optar por el título profesional, es necesario haber acreditado el 100% de los créditos establecidos en el plan de estudios, haber realizado el Servicio Social de acuerdo con la Legislación Universitaria y haber aprobado el examen de comprensión de lectura de un idioma extranjero, en términos de lo dispuesto por el Consejo Técnico.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cd. Universitaria, Cd. Mx., 14 de septiembre de 2022  
El Presidente del Comité de Titulación de Ingeniería de Minas y Metalurgia

DR. ENRIQUE ALEJANDRO GONZÁLEZ TORRES

ccp Coordinador de la Carrera  
ccp Interesado



***A los mineros de ayer, hoy y siempre.***

**Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), “Lixiviación selectiva de cobre y plomo a partir de sulfuros en medio ácido con tiourea y otros agentes Orgánicos”.**

**Clave del proyecto: IA106221**



### Agradecimientos

A mis padres, María Angélica y Felipe por todo su apoyo y cariño incondicionales, y por siempre incentivarme a seguir adelante. Son mi ejemplo para seguir. Las mejores cosas que tengo y he hecho en mi vida se las debo a ustedes.

A mi hermana, Diana Elisa por ser la mejor hermana que se puede pedir, te quiero mucho cachito.

A mis abuelitos, Ranulfo y María Dolores, tía Gabriela y tío Roberto por el apoyo dado durante mis estudios universitarios y por el cariño a lo largo de mi vida.

A mis abuelitos, José Ángel y María Félix, por sus consejos, apoyo y confianza, así como por siempre cuidarme.

Al Dr. Dandy Calla Choque y su línea de investigación por siempre haberme brindado la confianza de participar en sus proyectos, por sus enseñanzas, paciencia y disponibilidad en el trabajo de esta tesis y durante mis estudios.

A mis sinodales, Dr. José Enrique Santos Jallath, M. I. Guadalupe Ochoa Pastor, Dr. Héctor Manuel Torres Domínguez y M. C. Miguel Márquez Martínez por sus enseñanzas a lo largo de mis estudios y sus valiosos comentarios en este trabajo, así como su participación como miembros del jurado para la obtención de título.

A mis compañeros de carrera y amigos Rubén Robles Ramos, Diego García Sesín, Oscar André Ávalos Razo, Nataly Sánchez Torres, Manuel Alejandro García, Guillermo Castillo Morales, Omar Reyes González, Damián Zayago Muñoz, Marlén Rosas Altamirano, Diego López Domínguez, Adriana Medina Islas, Mariana Aguilar Ávalos y Mauricio Eliaquín Angulo Javier.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular a la Facultad de Ingeniería.



## Índice

Lista de figuras .....	8
Lista de tablas.....	10
Resumen .....	11
Abstract.....	12
Introducción.....	13
Objetivo.....	14
Justificación.....	14
1. Marco teórico.....	15
1.1. Propiedades del mercurio y emisiones al ambiente .....	15
1.2. Métodos de análisis químico para el mercurio (Hg) .....	16
1.2.1. Espectrofotometría de absorción atómica .....	17
1.2.2. Analizador directo de mercurio .....	17
1.2.3. Espectrofotometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS).....	18
1.3. Legislación y normatividad .....	19
1.4. Estadísticas de producción y uso de mercurio.....	22
1.4.1. Producción y consumo a nivel mundial .....	22
1.4.2. Producción y consumo a nivel nacional.....	23
1.5. Contaminación por mercurio.....	26
1.6. Uso del mercurio en la pequeña minería .....	30
1.7. Principios termodinámicos y químicos .....	40
1.7.1. Especie química .....	40
1.7.2. Sustancia química .....	40
1.7.3. Propiedades intensivas.....	40
1.7.4. Propiedades extensivas .....	40
1.7.5. Equilibrio químico.....	41
1.7.6. Energía interna .....	41
1.7.7. Primera ley de la termodinámica.....	41
1.7.8. Proceso reversible .....	43
1.7.9. Reacción química reversible .....	43
1.7.10. Entalpía.....	43



1.7.11.	Capacidad calorífica .....	44
1.7.12.	Segunda ley de la termodinámica .....	45
1.7.13.	Energía libre de Gibbs .....	46
1.7.14.	Potencial químico .....	46
1.7.15.	Método de la minimización de la energía libre de Gibbs .....	49
1.7.16.	Formulación no estequiométrica del equilibrio .....	51
1.8.	Lenguaje de programación Python .....	52
1.8.1.	Características .....	52
1.8.2.	Ventajas .....	52
1.8.3.	Desventajas .....	53
1.8.4.	Algunas empresas que usan Python y sus aplicaciones .....	53
1.8.5.	Biblioteca NumPy .....	53
1.8.6.	Biblioteca pandas .....	55
1.8.7.	Biblioteca matplotlib .....	59
1.8.8.	Biblioteca SciPy .....	60
1.9.	Programación por mínimos cuadrados secuenciales .....	63
1.9.1.	Ejemplo de programación por mínimos cuadrados secuenciales en Python .....	65
2.	Metodología .....	67
3.	Resultados .....	74
3.1.	Efecto de la presión .....	75
3.2.	Efecto de la concentración de oxígeno .....	78
3.3.	Estabilidad y formación del HgS .....	81
4.	Conclusiones y recomendaciones .....	84
5.	Referencias .....	86
6.	Anexos .....	89
6.1.	Código para el ejemplo de la función arange() .....	89
6.2.	Código para generar secuencias mediante arange() .....	89
6.3.	Código para el ejemplo de la función linspace() .....	89
6.4.	Código para ejemplo de la función sum() .....	89
6.5.	Código para el ejemplo de la función log() .....	90
6.6.	Código para el ejemplo de pandas .....	90



Roberto Elías Mijares Silva

6.7.	Código para el ejemplo de operaciones con los valores de una DataFrame.....	92
6.8.	Código para el ejemplo de matplotlib .....	92
6.9.	Ejemplo del uso del método SLSQP en Python .....	93
6.10.	Valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el sistema 1	95
6.11.	Valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el sistema 2	97
6.12.	Código para generar el diagrama de los valores de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el sistema 1 .....	100
6.13.	Código para generar el diagrama de los valores de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el diagrama sistema 2 .....	101
6.14.	Código fuente para el diagrama del sistema Hg(l), O <sub>2</sub> (g), HgO(g), Hg(g).....	102
6.15.	Código fuente para el diagrama del sistema Hg(s), Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s), Hg(s), SO <sub>2</sub> (s), Hg(g), HgS(g), O <sub>2</sub> (g)	105



## Lista de figuras

Figura 1 Emisiones de mercurio por sector (United States Environment Protection Agency, 2021).....	16
Figura 2 Componentes elementales de un espectrofotómetro de absorción atómica (Jiménez, 2013)	17
Figura 3 Componentes del analizador directo de mercurio (Jiménez, 2013) .....	18
Figura 4 Esquema del método ICP-MSM (Jiménez, 2013).....	19
Figura 5 Cartas geológico-mineras escala 1:50000 con referencias del gambusinaje de oro y plata (Castro, 2021).....	24
Figura 6 Municipios considerados con población que se dedica a la pequeña minería del oro (Huerta, 2021).....	25
Figura 7 Ciclo biogeoquímico del mercurio (Jiménez, 2013) .....	27
Figura 8 Modelación de las principales actividades que generan emisiones de mercurio en el mundo. Se observa en la figura inferior derecha las emisiones para la pequeña minería del oro (ONU, 2021).	28
Figura 9 Liberación de mercurio debido a la minería del oro a pequeña escala (ONU, 2021) .....	29
Figura 10 Minero venezolano usando trituradora de quijada (Global Mercury Project, 2006) .....	31
Figura 11 Minero limpiando trituradora de martillo (Global Mercury Project, 2006) .....	31
Figura 12 Molino chileno usado por mineros ecuatorianos (Global Mercury Project, 2006) .....	32
Figura 13 Serie de molinos de bolas en Sulawesi, Indonesia (Global Mercury Project, 2006).....	33
Figura 14 Molino de bolas accionado manualmente en Mozambique (Global Mercury Project, 2006)	33
Figura 15 Cargado de bolas (Global Mercury Project, 2006) .....	34
Figura 16 Mineros triturando, moliendo y clasificando mineral en Zimbabwe (Global Mercury Project, 2006).....	34
Figura 17 Comportamiento de la recuperación y la ley del concentrado (Global Mercury Project, 2006) .....	35
Figura 18 Concentración gravimétrica por canales (Global Mercury Project, 2006) .....	36
Figura 19 Rifles en sección (Global Mercury Project, 2006) .....	36
Figura 20 Concentrador centrífugo para concentración gravimétrica (Global Mercury Project, 2006).	37
Figura 21 Concentración de oro por cacerolas en Sudán (Global Mercury Project, 2006) .....	37
Figura 22 Introducción de mercurio para obtener una amalgama Au-Hg (Global Mercury Project, 2006).....	38
Figura 23 Introducción de concentrado en batidora (Global Mercury Project, 2006).....	39
Figura 24 Esquema de una retorta (Global Mercury Project, 2006) .....	40
Figura 25 Resultado de la función arange() .....	54
Figura 26 Resultado de generación de números mediante arange().....	54
Figura 27 Resultado de ejemplo con linspace() .....	55
Figura 28 Resultado del ejemplo con sum() .....	55
Figura 29 Resultado del ejemplo con log() .....	55
Figura 30 Estructura de una DataFrame.....	56
Figura 31 DataFrame sobre los resultados de un programa de exploración .....	57
Figura 32 Estadística descriptiva de una DataFrame sobre los resultados de un programa de exploración.....	57
Figura 33 Resultado de filtrar por columnas .....	58



Figura 34 Resultado de filtrar datos por varias columnas .....	58
Figura 35 Resultado de filtrar datos por varias columnas y filas .....	59
Figura 36 Resultado de filtración por condiciones .....	59
Figura 37 Resultado del ejemplo de operaciones con valores de una DataFrame .....	59
Figura 38 Resultado del ejemplo del uso de matplotlib .....	60
Figura 39 Resultado del ejemplo del uso del método SLSQP en Python .....	66
Figura 40 Valores de las variaciones de la energía libre Gibbs en función de la temperatura para el sistema 1 .....	70
Figura 41 Valores de las variaciones de la energía libre Gibbs en función de la temperatura para el sistema 2 .....	70
Figura 42 Diagrama de flujo para los códigos de los sistemas 1 y 2 .....	73
Figura 43 Diagrama de estabilidad para el sistema $\text{Hg(l)}$ , $\text{O}_2(\text{g})$ , $\text{HgO}(\text{g})$ y $\text{Hg}(\text{g})$ .....	74
Figura 44 Diagrama de estabilidad para las especies $\text{HgS}(\text{s})$ , $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$ , $\text{Hg}(\text{s})$ , $\text{SO}_2(\text{g})$ , $\text{Hg}(\text{g})$ , $\text{HgS}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ .....	75
Figura 45 Cambio de presión del sistema 1 a 0.5 ATM .....	76
Figura 46 Cambio de presión del sistema 1 a 2 ATM .....	76
Figura 47 Cambio de presión del sistema 1 a 3 ATM .....	77
Figura 48 Cambio de presión para el sistema 2 a 0.5 ATM .....	77
Figura 49 Cambio de presión del sistema 2 a 3 ATM .....	78
Figura 50 Variación de oxígeno a 10 mol para el sistema 1 .....	79
Figura 51 Variación de oxígeno a 25 mol para el sistema 1 .....	79
Figura 52 Variación de oxígeno a 50 mol para el sistema 1 .....	80
Figura 53 Reducción de oxígeno al 50% para el sistema 2 .....	81
Figura 54 Reducción de oxígeno del 20% para el sistema 2 .....	81
Figura 55 Formación de complejos de mercurio a partir de mercurio metálico (Puigdomenech 2004). .....	82
Figura 56 Formación de complejos de mercurio a partir de mercurio metálico y sulfuro de mercurio (Puigdomenech 2004). .....	83



## Lista de tablas

Tabla 1 Propiedades físicas y químicas del mercurio (HCS Chemistry 6, 2006) .....	15
Tabla 2 Normatividad mexicana en cuestión de cantidades permisibles de mercurio .....	21
Tabla 3 Algunos acuerdos internacionales en ciertas partes del mundo para el control de mercurio ..	22
Tabla 4 Producción de mercurio a nivel mundial en toneladas métricas (USGS, 2019) .....	23
Tabla 5 Producción minero-metalúrgica por tipo de minería en kg (Huerta, 2021) .....	24
Tabla 6 Usos del mercurio en México (Castro, 2011) .....	26
Tabla 7 Cantidades de mercurio emitidas en México al año (Huerta, 2021) .....	29
Tabla 8 Cantidad de emisiones de mercurio por estados y municipios que extraen oro artesanal, así como número de personas que participan (INECC, 2021) .....	30
Tabla 9 Subpaquetes se SciPy (SciPy, 2022) .....	61
Tabla 10 Parámetros termodinámicos para el sistema 1 (HCS Chemistry, 2006) .....	68
Tabla 11 Parámetros termodinámicos para el sistema 2 (HCS Chemistry, 2006) .....	69



## Resumen

La minería artesanal del oro aporta cerca del 2.9% de la producción minero-metalúrgica a nivel nacional; sin embargo, esta clase de minería suele utilizar el proceso de amalgamación con mercurio para recuperar oro, a pesar de la elevada toxicidad de este elemento y de las restricciones que hay a nivel nacional e internacional (Calla et al., 2021). El interés por el mercurio en la pequeña minería se debe en parte a su facilidad de uso, los tiempos reducidos para la recuperación y el aumento constante de los precios de oro a nivel mundial, lo que provoca que sea atractivo su empleo pese a las posibles pérdidas por disociación o mal manejo durante este proceso. Durante el proceso de recuperación los minerales se ponen en contacto con mercurio para generar una amalgama y posteriormente para separar el oro del mercurio se eleva la temperatura haciendo que el mercurio pase a su forma gaseosa, el cual si se pone en contacto con los mineros artesanales y su entorno cercano las consecuencias en su salud y al medio ambiente podrían llegar a ser fatales (UNEP,2019). En algunos casos, el mercurio es desechado de una forma no controlada provocando graves problemas tanto para el entorno ambiental como social. Este trabajo se realizó con la finalidad de presentar una alternativa para reducir el mercurio líquido en los procesos de la minería artesanal del oro, mediante una evaluación de la estabilidad del mercurio metálico (Hg) y como sulfuro (HgS), utilizando un lenguaje de programación open source (Python), usando la relación de variables termodinámicas, energía libre de Gibbs, entalpía, entropía y capacidad calorífica, en función de la temperatura.



## Abstract

Artisanal gold mining contributes about 2.9% of mining-metallurgical production at the national level; however, this type of mining usually uses the amalgamation process with mercury to recover gold, despite the high toxicity of this element and the restrictions that exist at national and international levels (Calla et al., 2021). The interest in mercury in small-scale mining is in part to its easy use and the reduced times for recovery. The constant increase in gold prices worldwide makes its use attractive despite the possible losses due to dissociation or mishandling during this process. During the mineral recovery process mercury is used to generate an amalgam and subsequently to separate the gold from the mercury when the temperature is raised, causing the mercury to pass into its gaseous form, which if put into contact with artisanal miners and their immediate environment the consequences on their health and the environment could be fatal (UNEP, 2019). In some cases, mercury is disposed of in an uncontrolled manner, causing severe problems for both the environment and society. This investigation is looking for propose an alternative to reduce the use of metallic mercury, using an evaluation of the stability of metallic mercury (Hg) and sulfide (HgS), through an open-source programming language (Python), and the relationship of thermodynamic variables, Gibbs free energy, enthalpy, entropy, and heat capacity, depending on the temperature.



## Introducción

Existen múltiples métodos comerciales para la recuperación de oro, ampliamente es conocido el proceso de cianuración, el cual es aceptado por muchas empresas mineras debido a su razonable estabilidad química y física. Sin embargo, ha estado perdiendo aceptación pese a su gran uso comercial en la industria minera por el resultado a su elevada toxicidad. Por lo que se ha dedicado una amplia investigación a procesos que involucren el uso de soluciones alternativas como: tiosulfato, tiourea, tiocianato, amoniaco, sulfuro alcalino, y otros, haluros (como bromuro y yoduro por nombrar algunos). Sin embargo, ninguno ha sido aplicado comercialmente a gran escala, aunque las pruebas de laboratorios indican un gran potencial de uso.

Esta clase de métodos requieren un alto nivel de inversión, mecanización y consideraciones técnicas, las cuales no todas las operaciones mineras pueden sostener, muy específicamente la pequeña minería a consecuencia de su falta de recursos y limitaciones en conocimientos técnicos y de seguridad ocupacional.

La minería del oro a pequeña escala aporta cerca del 2.9% de la producción nacional minero metalúrgica. Es una minería rudimentaria y en algunos casos ilegal, por lo que sus practicantes no cuentan con la tecnología y protección necesaria, ocasionando que los mineros artesanales tengan un promedio de vida corta por el uso excesivo de mercurio durante las labores de extracción en sus operaciones (Huerta, 2021).

El mercurio en la minería ha sido usado durante varios siglos. En México, así como en muchas partes del mundo empezó mediante el famoso “método de patio desarrollado” durante la época colonial. A finales del siglo XIX con el empleo del cianuro, la utilización de mercurio fue decayendo en muchas empresas; para finales del siglo XX el detonante que aceleró la salida del mercurio de muchas operaciones mineras fue la serie de imposiciones y leyes en materia de seguridad y salud que prohibía el uso del mercurio, así como las sugerencias de buenas prácticas para emplear otras alternativas. Estas medidas se originan principalmente por la naturaleza tóxica del mercurio, la cual no solo afecta a los pequeños mineros, sino que también al medio ambiente y otros organismos con los que se cruce en su ciclo (USGS, 2019).

Pese a los esfuerzos de diferentes gobiernos y empresas, el uso del mercurio no ha sido totalmente controlado. Muchas regiones de diferentes partes del mundo continúan extrayendo y procesando oro con mercurio debido a tres principales razones:

1. Facilidad de la operación.
2. Baja inversión en los procesos y en algunos casos prácticamente nula mecanización.
3. Aumento de los precios del oro.

El aumento de los precios del oro es una las razones que motiva a muchos mineros artesanales a seguir arriesgándose a usar mercurio en sus operaciones extractivas.



El uso de mercurio en esta clase de actividad representa por ende un riesgo tanto para los mineros artesanales como para el ambiente en donde se realizan estas prácticas, este problema es complejo ya que requiere diferentes estudios (tanto sociales como de carácter científico) para poder llegar a una solución. Este trabajo presenta un análisis de la estabilidad termodinámica del mercurio y el sulfuro de mercurio en relación con la temperatura, energía libre de Gibbs, entalpía, entropía, y las especies formadas con la finalidad de establecer una metodología que permitirá determinar la estabilidad del mercurio en función de la temperatura y proponer una alternativa al uso de mercurio líquido.

## Objetivo

Establecer una metodología para evaluar la estabilidad del mercurio en función de la temperatura, usado en los procesos de recuperación de oro en la minería a pequeña escala, mediante diagramas que muestren la formación y estabilidad de las especies de mercurio mediante un lenguaje de programación open source y proponer una alternativa para reducir el uso de mercurio líquido.

## Justificación

La minería a pequeña escala es un tipo de minería caracterizada por sus procesos artesanales, falta de recursos y medidas de seguridad e higiene. En México, a pesar de las restricciones en materia del uso, el mercurio sigue siendo ampliamente usado por los mineros artesanales debido a su facilidad de uso y baja inversión. Sin embargo, se ignoran los efectos que provocan tanto a la salud como al medio ambiente que puede ocasionar el mal manejo del mercurio. La problemática del uso del mercurio en la pequeña minería es compleja y requiere diferentes puntos de vista para su solución o al menos su control. Es importante que se contemple, ya que la mayoría de las emisiones contaminantes de mercurio provienen de actividades de origen antropogénico, en la que el principal sector que aporta las mayores emisiones es la minería.

En este trabajo se presenta un análisis de estabilidad del mercurio (producto de las operaciones de la pequeña minería) en función de la temperatura desde el punto de vista de su estabilidad termodinámica y se proponer una alternativa al uso del mercurio metálico desde el punto de vista termodinámico.



## 1. Marco teórico

### 1.1. Propiedades del mercurio y emisiones al ambiente

El mercurio (Hg) es un elemento químico, conocido también como plata líquida, quicksilver o hydrargyrum, es el único metal líquido a condiciones de temperatura y presión estándar (Nabi, 2014).

Se encuentra en la corteza terrestre con una concentración cercana de 0.5 ppm en combinación con azufre, formando diferentes compuestos, como el cinabrio (HgS), el cual contiene 86.2% de Hg y 13.8% de azufre (Calla et al., 2021).

Algunas propiedades del mercurio se enlistan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades físicas y químicas del mercurio (HCS Chemistry 6, 2006)

Propiedad	Unidad	Valor
Número atómico	-	80
Símbolo	-	Hg
Peso atómico	g/mol	200.95
Estado de oxidación más estable	-	2
Densidad	g/ml	13.53
Configuración electrónica	-	(Xe)4f145d106s2
Punto de fusión	K	234.28
Punto de ebullición	K	630
Electronegatividad	-	2
Calor de vaporización	kJ/mol	59.229
Calor de fusión	kJ/mol	2.295
Conductividad térmica	W/(cmK)	0.0834
Capacidad de calor específica	J/(gK)	0.139
Potencial de ionización	V	10.437
Volumen atómico	ml/mol	14.82
Radio atómico	Å	1.76
Radio covalente	Å	1.49
Estructura cristalina	-	Rombohedral
Propiedad ácido base	-	Básico
Color	-	Blanco plateado

Existen dos tipos de emisiones de mercurio, las emisiones naturales y las emisiones antropogénicas. La emisión de mercurio de forma natural puede darse por emisiones de origen geogénico, por quema de biomasa, por acumulación en océanos, cuerpos de agua, suelos y vegetación (INECC, 2021).



Por otro lado, las emisiones antropogénicas pueden deberse a la quema de productos, fósiles, minería, fundición, combustión de residuos sólidos y por la aplicación de fertilizantes en la agricultura y en las aguas residuales. Otros tipos de emisión de mercurio puede deberse a sus aplicaciones y en procesos productivos como catalizador, en aparatos eléctricos y electrónicos de medición, en extracción de metales, en el uso de termómetros, barómetros, en lámparas de vapor de mercurio y electroquímica (INECC, 2021).

La cantidad de emisiones de mercurio provienen de la pequeña minería (alrededor de 837,658 kg en 2018) según estimaciones de la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de América (EPA por sus siglas en inglés). Las emisiones antropogénicas a nivel mundial se pueden apreciar en la Figura 1.

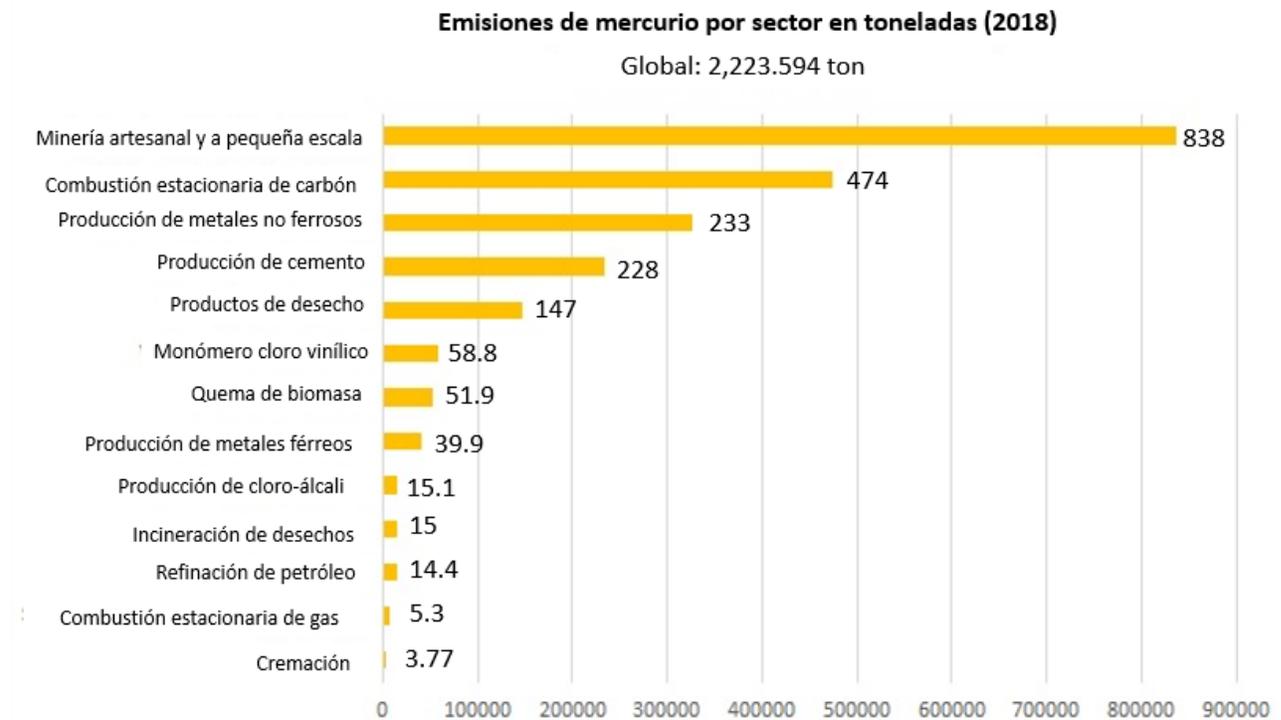


Figura 1 Emisiones de mercurio por sector (United States Environment Protection Agency, 2021)

## 1.2. Métodos de análisis químico para el mercurio (Hg)

Dentro del estudio de la contaminación ambiental, los elementos presentes en concentraciones mayores a 0.001 mg/L (para el caso del agua) o bien mayores a 23 mg/kg (en caso del suelo) pueden ser nocivos. Normalmente los elementos bajo estas concentraciones se les suele llamar *elementos traza*. Para realizar la cuantificación, se necesita de métodos químicos sumamente precisos y sensibles, en el caso del mercurio se suelen ocupar los métodos de espectrofotometría de absorción atómica, y analizador directo de mercurio (Jiménez, 2013).

Actualmente, la cuantificación analítica del mercurio es un tema de vital importancia debido a su categoría de contaminante global (Jiménez, 2013).

Los métodos para el análisis de mercurio precisan de capacidades de determinación y cuantificación de las concentraciones, dentro de los principales se encuentran la espectrofotometría de absorción atómica, analizador directo de mercurio y la espectrofotometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

### 1.2.1. Espectrofotometría de absorción atómica

De acuerdo con la United Nations Environment Programme (UNEP), este es uno de los principales métodos usados a nivel mundial para la determinación de mercurio, realiza en un espectrofotómetro de absorción atómica (comúnmente de flama) donde el paso de un haz de luz monocromática a determinada frecuencia se absorbe por un analito presente en forma de vapor atómico. La fuente de luz es una lámpara de cátodo hueco, la cual emite líneas atómicas características del elemento a analizar. La medida de intensidad luminosa antes y después de su paso por el vapor atómico permite determinar la absorción de la radiación (PerkinElmer, 2004). En la Figura 2, se muestra de forma esquemática los componentes del espectrofotómetro de absorción atómica.

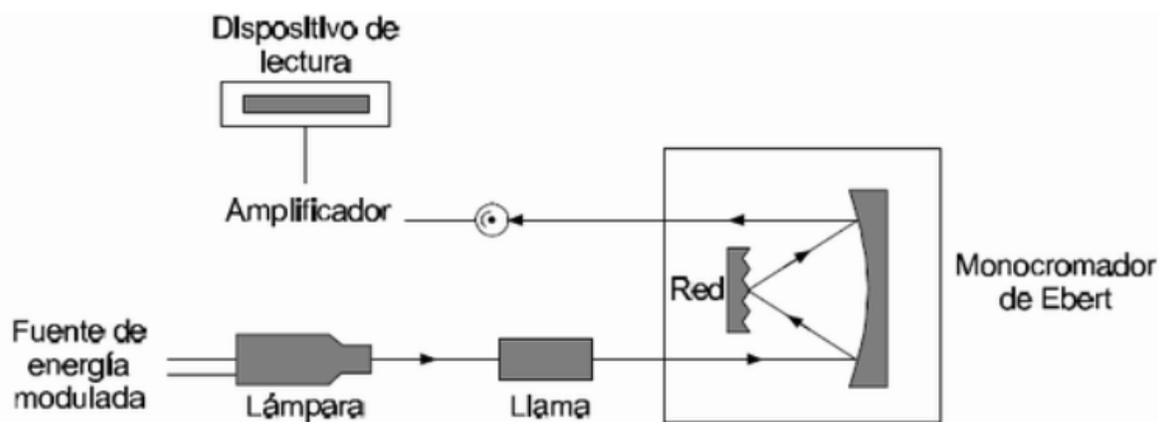


Figura 2 Componentes elementales de un espectrofotómetro de absorción atómica (Jiménez, 2013)

### 1.2.2. Analizador directo de mercurio

Este método, a diferencia de la espectrofotometría de absorción atómica, usa un analizador directo de mercurio (ver Figura 3).

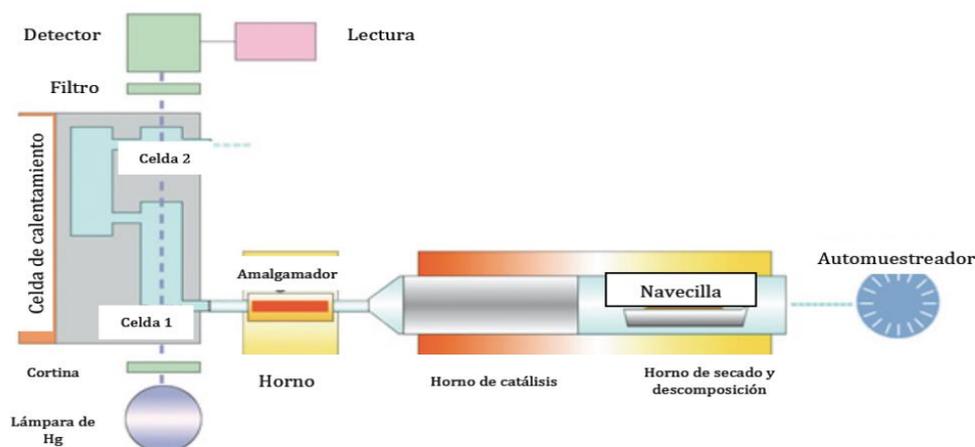


Figura 3 Componentes del analizador directo de mercurio (Jiménez, 2013)

Este método integra la descomposición térmica, conversión catalítica, amalgamación y el principio de espectrofotometría de absorción atómica para el análisis de mercurio.

Se requieren etapas de calentamiento controlado para eliminar la humedad de las muestras y luego se descomponen térmicamente en una cámara de cuarzo. Después un flujo continuo de oxígeno lleva el producto de descomposición a través de una cámara catalítica donde se atrapan las interferencias. Finalmente, todas las especies de mercurio se reducen a mercurio elemental ( $Hg^0$ ) y son transportadas a un amalgamador de oro, en donde el mercurio reacciona atrapando al oro. El sistema se purga y posteriormente el amalgamador se calienta, liberando todos los valores de mercurio en un sólo haz fijado a una longitud de onda determinada para leerse en el espectrofotómetro. La absorbancia medida para el mercurio es de alrededor de 253.7 nm. La intensidad de la absorción a esta longitud de onda es proporcional al contenido de mercurio de la muestra (Jiménez, 2013).

En este método los límites de detección son bajos (0.001 ng-30 ng de mercurio), además de la versatilidad y sencillez al usarse debido a que las muestras se analizan directamente sin necesidad de una preparación previa (molienda, digestión y preconcentración), esta técnica analítica permite la introducción de muestras tanto líquidas como sólidas (Milestone, 2010).

### 1.2.3. Espectrofotometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS)

Este método se basa en la separación de iones con diferentes valores de la relación masa/carga ( $m/z$ ), a partir de un flujo de iones gaseosos. El plasma es la fuente de radiación más común para la producción de iones (Jiménez, 2013).

El método conjuga dos principios básicos: ionización en el plasma, filtrado y detección de iones en un espectrómetro de masas. La temperatura de operación (5,000-10,000 K) lleva a la desolvatación y a la atomización e ionización térmica de los analitos introducidos en la región central del plasma.

La filtración de iones se basa en la diferencia de trayectorias de éstos en un campo eléctrico. El sistema de detección genera una señal eléctrica que es proporcional a la cantidad de iones que llegan al detector.

Este método permite el análisis multidimensional simultáneo, tiene bajos límites de detección (0.005-1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). En la Figura 4 se muestra de forma esquematizado el funcionamiento del método ICP-MS

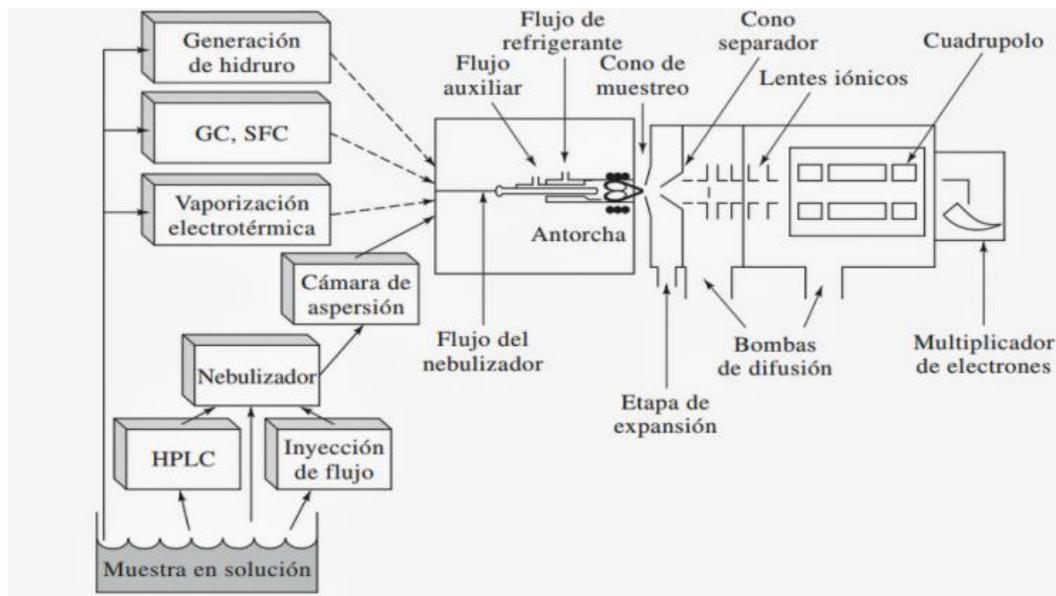


Figura 4 Esquema del método ICP-MSM (Jiménez, 2013)

### 1.3. Legislación y normatividad

En términos legales y económicos, la minería de oro a pequeña escala es una actividad que carece de un marco legal formidable en México. Sin embargo, el Convenio de Minamata (el cual persigue proteger la salud humana y el medio ambiente de las emisiones y liberaciones antropogénicas del mercurio y compuestos de mercurio) entró en vigor en México en 2017, por lo tanto el gobierno mexicano mediante sus respectivas organizaciones e instituciones debe hacer arreglos para cumplir los derechos laborales que cumplan condiciones de salud favorables en estas zonas de trabajo y busque regularizar esta actividad para que se puedan realizar buenas prácticas y apoyar a las poblaciones menos favorecidas (Huerta, 2021).

En México, la actividad minera está regulada según la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, en su artículo 27, en donde se establece que corresponde de forma exclusiva a la Nación el dominio directo de todos los recursos naturales de la plataforma continental y los zócalos submarinos de las islas; de todos los minerales o sustancias en vetas, mantos, masas o yacimientos, constituyen depósitos cuya naturaleza sea distinta de los componentes de los terrenos, tales como los minerales de los que se extraen metales y metaloides usados en la industria, como el mercurio y el oro (Huerta, 2021).



Existe también la Ley Minera y el Reglamento Minero, los cuales son herramientas jurídicas de administración de la Secretaría de Economía. Ambos entes legales son fundamentales para las condiciones de gestión, uso y seguimiento del mercurio (Huerta, 2021).

La Secretaría de Economía es la entidad federal que debe elaborar y dar seguimiento al programa sectorial de la minería y coordinar y evaluar a los programas institucionales, regionales y especiales de fomento a la pequeña y mediana minería. Adicionalmente debe de expedir títulos y concesión de asignación minera a la igualdad que resolver su nulidad o cancelación o suspensión de los derechos que deriven de las mismas.

En el capítulo III del Reglamento de la Ley Minera, según su artículo 9°, la pequeña y mediana minería se caracteriza por:

- Fracción VII: Obtenga ingresos brutos por ventas anuales de minerales o sustancias sujetas a la aplicación de la ley, inferior a cinco mil veces al salario mínimo general vigente en el Distrito Federal elevado al año para pequeño minero y veinte veces para el mediano minero; o bien
- Fracción VIII: Extraiga mensualmente antes del proceso de beneficio hasta quince o sesenta mil toneladas de mineral.

En términos de normatividad, existen instrumentos en materia legal para regular el consumo de mercurio en ciertos productos, los cuales están expresados por algunas Normas Oficiales Mexicanas. Estas normas persiguen regular los niveles admisibles de mercurio en agua para consumo, agua purificada envasada, carne y vísceras de bovinos, equinos, porcinos y ovinos, huevos, productos y derivados de la industria del alimento, productos de la pesca (pescados frescos, refrigerados y congelados por nombrar algunos) y riego agrícola (López, 2013). En la Tabla 2 se muestran los límites permitidos de mercurio y metilmercurio en diferentes productos para beneficio humano.



Tabla 2 Normatividad mexicana en cuestión de cantidades permisibles de mercurio

Norma oficial	Artículo	Límite permitido	Metilmercurio (mg/kg)
NOM-127-SSA1-1994	Agua para consumo.	0.001 mg/L	-
NOM-041-SSA1-1993	Agua purificada envasada.	0.001 mg/L	-
NOM-004-ZOO-1994	Carne, hígado y riñón de bovinos, equinos, porcinos y ovinos.	-	-
NOM-159-SSA1-1996	Huevo, sus productos y derivados.	0.03 mg/L	-
NOM-030-SSA1-1993	Productos de pesca y crustáceos en reservas.	1 mg/kg	0.5
NOM-028-SSA1-1993	Pescados en conserva	1 mg/kg	0.5
NOM-029-SSA1-1993	Productos de pesca, crustáceos fresco-refrigerados y congelados	1 mg/kg	0.5
NOM-027-SSA1-1993	Productos de la pesca, pescados frescos-refrigerados y congelados	1 mg/kg	0.5
NOM-129-SSA1-1995	Productos de la pesca	1 mg/kg	0.5
NOM-001-ECOL-1996	Suelo, uso en riego agrícola, humedales naturales	Promedio mensual de 0.005 mg/L y promedio diario de 0.01 mg/L	-

A nivel internacional, existen algunas organizaciones reguladoras como Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés), la agencia de protección ambiental (EPA por sus siglas en inglés), el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente de Estados Unidos de América (UNEP por sus siglas en inglés), la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos (NAS por sus siglas en inglés) y la Canadian Environmental Protection Act (CEPA). Así mismo, existen ciertos acuerdos internacionales para controlar el uso de mercurio en diferentes partes del mundo (ver Tabla 3).



Tabla 3 Algunos acuerdos internacionales en ciertas partes del mundo para el control de mercurio

Región	Acuerdo	Enfoque
Internacional	Minamata Convention	Introduce peticiones especiales para la gestión de mercurio, especialmente en el control de emisiones
Internacional	Basel Convention	Control transfronterizo de desechos peligrosos
Estados Unidos de América (EUA)	Export ban act	El mercurio no debe ser exportado desde EUA todo el mercurio debe ser almacenado
Estados Unidos de América (EUA)	National Emissions Standart for Hazardous Air Pollutants	Norma de emisiones de aire para el procesamiento de oro y plantas de producción.
Europa (UE)	Export ban	El mercurio no debe ser exportado desde UE.

#### 1.4. Estadísticas de producción y uso de mercurio

La disminución en la comercialización de mercurio se ha agudizado desde 2017 con la entrada en vigor de la convención de Minamata, el cual es un acuerdo internacional legal relacionado a la contaminación por mercurio. La convención ha alcanzado más de 100 ratificaciones a nivel mundial ocasionando que el comercio de mercurio en las bolsas de valores sea muy limitado con un número reducido de participantes (USGS,2019).

##### 1.4.1. Producción y consumo a nivel mundial

Desde finales del siglo XX, el mercurio dejó de ser considerado un mineral importante por varios países, como los Estados Unidos, lo que ha implicado una disminución en la producción de mercurio. En 2018 esta tendencia continuó en parte por restricciones ambientales y de salud, de cualquier forma, el uso del mercurio es sustancial para la pequeña minería del oro, la cual consume cerca del 37% de la producción mundial (USGS, 2019).

Además de la pequeña minería del oro, el consumo de mercurio también se destina en la fabricación de productos industriales derivados del mercurio. En china, el monómero de cloruro de vinilo ( $H_2C=CHCl$ ), demanda cerca del 25% del consumo de mercurio, siendo el resto usado en productos que contienen mercurio o en la producción cloro-álcali (USGS, 2019).

Con respecto a los precios del mercurio, en 2018 el promedio anual de los precios de mercurio en los Estados Unidos era de 2,790 dólares por matraz (un matraz de mercurio pesa 34.5 kg). Debido a los precios del oro relativamente altos y la demanda en curso (especialmente para la pequeña minería del



oro) junto con la incierta oferta en los recientes años, los precios del mercurio en mercados libres se han incrementado (USGS, 2019). En México, algunas entrevistas realizadas a pequeños mineros que se dedican a la extracción de mercurio afirman que el precio de venta va de 1,000 a 1,500 pesos por kilogramo de mercurio.

En 2018, la producción minera de mercurio a nivel mundial fue estimada en 4,060 toneladas métricas. China, con una producción de 3,600 toneladas métricas, fue considerado como el principal productor de mercurio y México como el principal exportador, mucho del cual fue producido en México. Es destacable que la producción mundial de mercurio tiene un alto grado de incertidumbre debido a que muchas compañías y países no reportan los datos de producto de mina, subproducto o producto de reciclaje. Tan solo cuatro países tienen minas cuya producción principal es mercurio, China, Indonesia, Kirguistán y México. Otros países, incluyendo China y México, recuperan mercurio como subproducto de la minería de otro metal (USGS, 2019). En la Tabla 4 se aprecia a los principales productores de mercurio.

Tabla 4 Producción de mercurio a nivel mundial en toneladas métricas (USGS, 2019)

<b>País o localidad</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>
Argentina	25	25	25	25	25
Chile	18	14	2	11	10
China	2259	2801	3482	3620	3600
Irán	12	14	3	0	0
Kirguistán	48	46	20	20	20
México	301	306	262	225	234
Marruecos	8	5	5	10	10
Noruega	25	20	20	20	20
Perú	40	35	40	40	40
Tajikistán	35	30	30	100	100
<b>Total</b>	<b>2771</b>	<b>3296</b>	<b>3889</b>	<b>4071</b>	<b>4059</b>

#### 1.4.2. Producción y consumo a nivel nacional

La producción minera en el País se puede clasificar en gran, mediana y pequeña minería. La producción desde 2010 queda expresa en la Tabla 5.



Tabla 5 Producción minero-metalúrgica por tipo de minería en kg (Huerta, 2021)

Año	Gran minería	Mediana minería	Pequeña minería	Total
2010	70,208.19	2,220.40	167.59	72,596.18
2011	82,576.32	1,440.71	100.85	84,117.88
2012	94,768.00	1,797.00	85.00	96,650.00
2013	96,710.00	1,118.00	138.00	97,967.00
2014	96,796.00	1,234.27	136.00	98,166.00
2015	122,640.00	709.00	15.00	123,364.00
2016	115,704.71	1,203.61	15.52	116,923.83
2017	98,601.00	2,387.00	-	100,988.00
2018	137,370.00	3,150.00	620.00	141,140.00
2019	130,820.29	4.64	1.01	130,825.94
Total	1,046,194.51	15,264.63	1,278.97	1,062,738.83

El Servicio Geológico Mexicano junto con el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, realizaron un estudio en donde definieron la actividad de la pequeña minería del oro a nivel nacional, estas localidades quedan esquematizadas en la Figura 5.

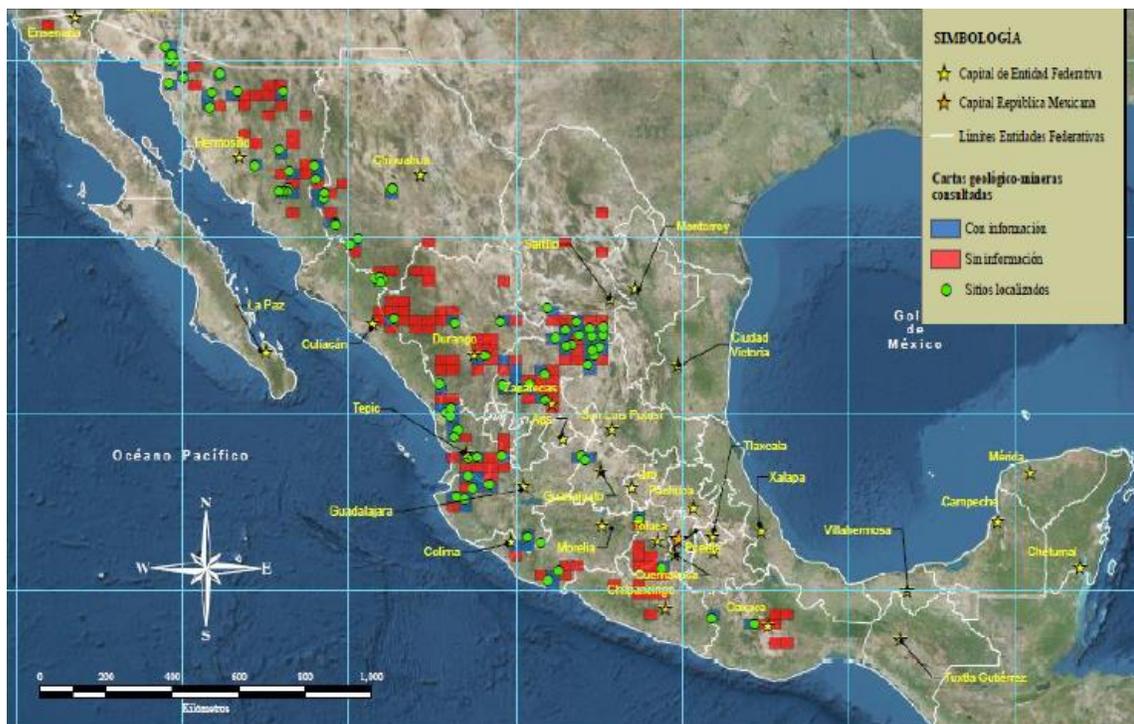


Figura 5 Cartas geológico-mineras escala 1:50000 con referencias del gambusinaje de oro y plata (Castro, 2021)

Dentro de este estudio, se estimaron los municipios que se dedican a la pequeña minería del oro artesanal, en la Figura 6 se puede apreciar las ubicaciones de estos municipios.



Figura 6 Municipios considerados con población que se dedica a la pequeña minería del oro (Huerta, 2021)

Según Jiménez (2013), los residuos generados de minas relacionadas con el mercurio, de aproximadamente 4,708 minas registradas, solo 83 producen mercurio y se ubican en 8 estados: Chihuahua, Durango, Estado de México, Guanajuato, Guerrero, Querétaro, San Luis Potosí y Zacatecas. De las cuales 66 producen únicamente mercurio y el resto mercurio y otros minerales.

Algunas minas registradas son:

1. Chihuahua: Nuevo Almadén, San Miguel, Cerros Prietos, Batopilillas.
2. Durango: Guadalupe, San Pedro, Tebicos, El Colorado.
3. Guanajuato: Las 3 Marías, Vicente Guerrero.
4. Querétaro: Morelos, San Cristóbal, La Maravilla y San Juan.
5. Zacatecas: El Duraznillo, C. El Muerto, El cuerpo y Maravillas

En cuestión de la extracción de mercurio, se estima que las de mercurio extraído en México se produce en minas, antiguos jales y reservas en la industria cloro alcalino predominantemente (Castro, 2011).

En México, así como en muchas partes del mundo, gran parte del uso del mercurio se destina a la extracción del oro en la minería a pequeña escala, sin embargo, el resto (tanto el mercurio producido en el país, como el importado) se suele ocupar en otros rubros como se muestra en la Tabla 6.



Tabla 6 Usos del mercurio en México (Castro, 2011)

Sectores y productos	Toneladas de mercurio producidas en México	Toneladas de mercurio importadas
<b>Servicios dentales y hospitalarios</b>		
Amalgamas	3.5	5.5
Termómetros	-	2.4
Esfigmomanómetros	1.9	1.9
<b>Fabricación de equipo, aparatos y componentes eléctricos</b>		
Iluminación y anuncios de neón	1	0.5
Baterías, reveladores e interruptores	-	12.5
<b>Fabricación de productos diversos</b>		
Fluxómetros, manómetros y termostatos	-	1.4
<b>Fabricación de computadoras y productos electrónicos</b>		
Pantallas LCD, computadoras portátiles, videocámaras	-	0.1
<b>Servicios profesionales, científicos y técnicos</b>		
Barómetros, termómetros no médicos, sifómetros, entre otros por mencionar los más importantes.	-	1.6
<b>Síntesis, químicos y biofarmacéutica</b>		
Producción de cloro y sosa cáustica	5	-
Producción de química inorgánica básica	9.1	-
Biofarmacéutica y laboratorios	3.9	-
Importación neta de compuestos de mercurio desconocidos (40% de 122.8 ton).	-	48.7
<b>Consumo total</b>	<b>24.4</b>	<b>74.6</b>

### 1.5. Contaminación por mercurio

El mercurio liberado al ambiente puede deberse a emisiones directas antropogénicas o naturales, en donde el destino final es el suelo y las aguas superficiales, en la Figura 7 se puede apreciar de manera esquemática este fenómeno. El mercurio no se elimina de la naturaleza, sino que a lo largo del tiempo va aumentando su concentración a través de su paso por la naturaleza (INEEC, 2021).

De acuerdo con la ONU, las emisiones antropogénicas son superiores a las naturales, lo que resulta en que se vaya acumulando a lo largo del tiempo, ya que el mercurio puede evaporarse en los océanos, llegar a la atmósfera y regresar a suelos y ríos a través de la lluvia (INECC, 2021).

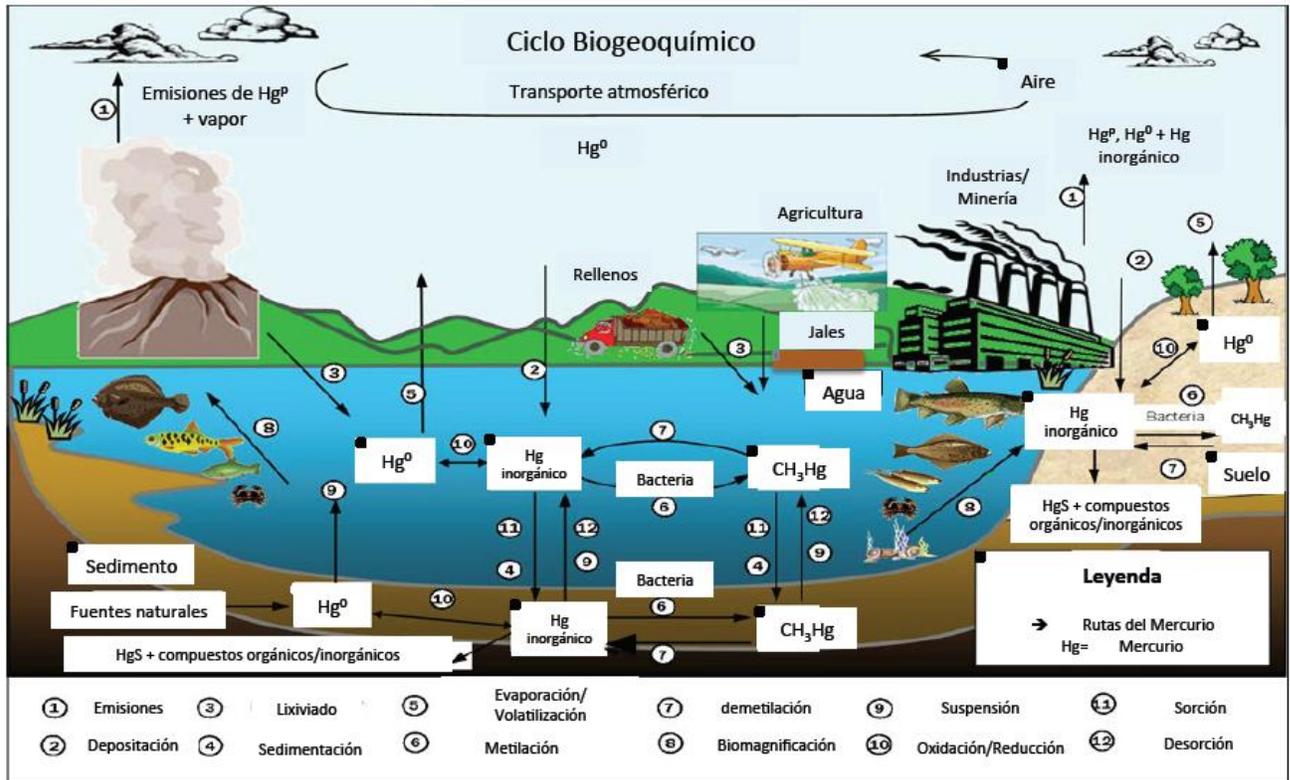


Figura 7 Ciclo biogeoquímico del mercurio (Jiménez, 2013)

Según el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, las principales emisiones antropogénicas son la generación de energía, fuentes industriales, los residuos y el uso de mercurio en la pequeña minería para la recuperación de oro, en la Figura 8 se pueden apreciar los niveles de contaminación emitidos por estos emisores. Estas emisiones se han estudiado a nivel mundial y se ha detectado que, en México, las principales emisiones corresponden a la minería artesanal de oro y otras fuentes industriales (INECC, 2021).

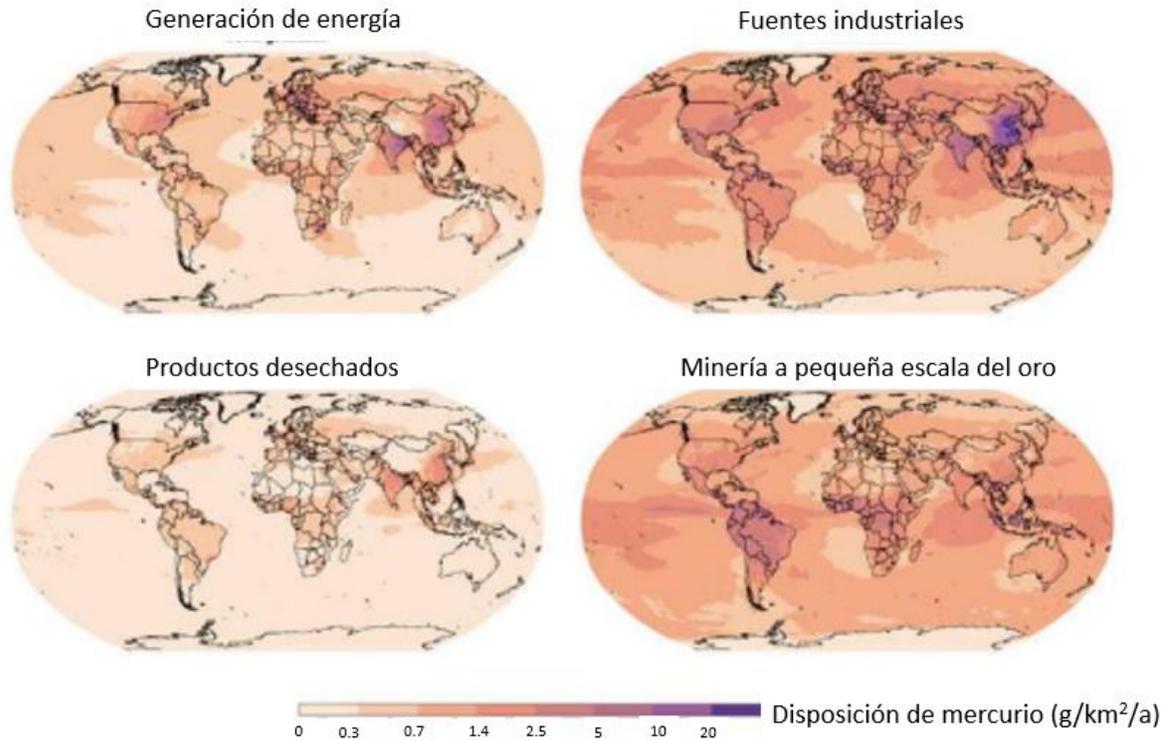


Figura 8 Modelación de las principales actividades que generan emisiones de mercurio en el mundo. Se observa en la figura inferior derecha las emisiones para la pequeña minería del oro (ONU, 2021)

El mercurio en la naturaleza se encuentra como compuesto inorgánico en forma de sulfuro de mercurio II, conocido como cinabrio, del cual se extrae, o se forma orgánicamente como metilmercurio ( $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ ). Con este último se debe tener una especial precaución porque puede padecer un proceso de acumulación en peces y mariscos mediante la cadena alimenticia puede sufrir un proceso de bioampliación (INECC, 2021).

En el caso de las liberaciones estimadas de mercurio provenientes por la minería artesanal del oro, estas alcanzan los sistemas terrestres tanto como agua y suelo en diferentes partes del mundo, predominantemente en Asia, África y América Latina como se ilustra en la Figura 9 (INECC, 2021).

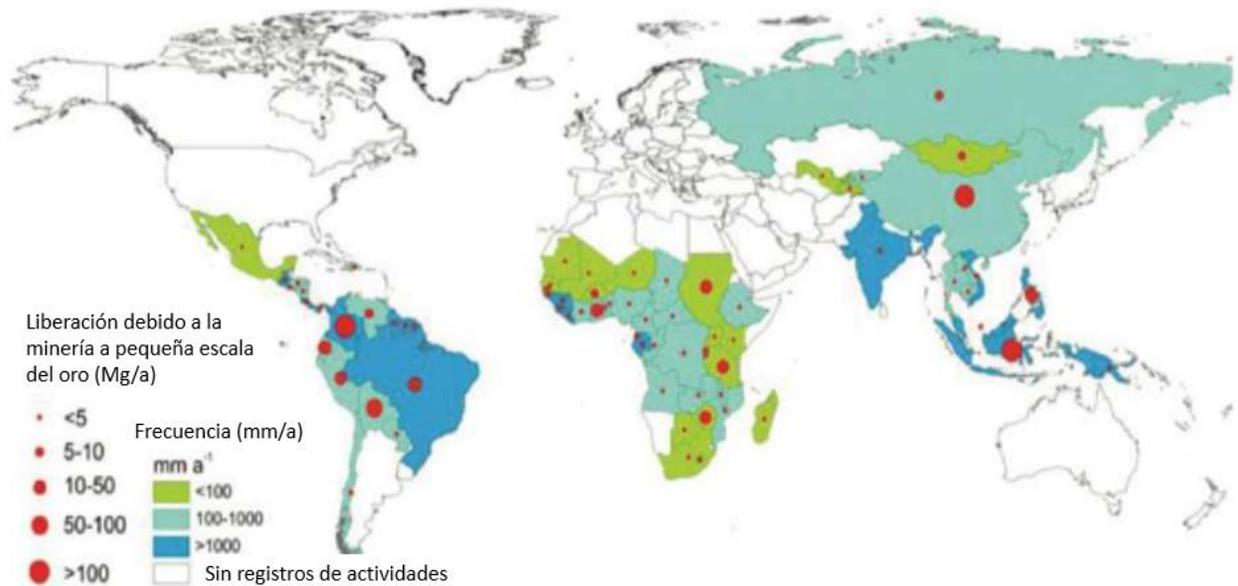


Figura 9 Liberación de mercurio debido a la minería del oro a pequeña escala (ONU, 2021)

En México, la cantidad de mercurio emitida al ambiente se presenta en la Tabla 7 (Huerta, 2021).

Tabla 7 Cantidades de mercurio emitidas en México al año (Huerta, 2021)

Liberación estimada de mercurio	Cantidad (Kg <sub>Hg</sub> /año)
Emisión estimada de mercurio al aire.	6,033.2
Emisión estimada de mercurio al agua.	1,408.8
Emisión estimada de mercurio al suelo.	16,657.6

Con apoyo del Servicio Geológico Mexicano, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático determinó la cantidad de emisión de mercurio en función de los municipios que extraen oro artesanalmente, así como en el número de personas que participan (Tabla 8).



Tabla 8 Cantidad de emisiones de mercurio por estados y municipios que extraen oro artesanal, así como número de personas que participan (INECC, 2021)

Estado	Número de municipios	Promedio del número de personas que trabajan por estado.	Personas por municipio.	Emisión total en g/día de mercurio por municipio.	Emisión total en g/día de mercurio por estado.
Sinaloa	13	3959.5	304.57	7045.5	91591.5
Durango	28	2739	97.82	2259.18	63257.04
Zacatecas	22	2956	124.5	2887.5	63257.04
Sonora	44	1759	39.977	924	63525
Chihuahua	21	1336	63.61	1466.85	40656
Nayarit	8	1270	158.75	3667.125	30808.85
Coahuila	6	422	70.33	1617	29337
Jalisco	17	774	45.52	1051.05	9702
Oaxaca	32	778	24.3	561.33	17867.85
Guerrero	9	1945	216.11	499.91	4499.19
Michoacán	9	1985	220.55	5094.7	45852.3
Baja California Sur	1	60	60	1386	1386
San Luis Potosí	10	666	66.6	1538.46	15384.6

### 1.6. Uso del mercurio en la pequeña minería

En el caso de la pequeña minería del oro, el mercurio como medio de separar y extraer el oro del resto de minerales con el que se encuentra. La base del proceso está en la amalgamación, en donde el mercurio se adhiere al oro formando una amalgama que facilita la separación del oro a partir del resto de los minerales en una matriz.

El procesamiento inicia con la reducción de tamaño, en donde se puede triturar el mineral con trituradoras de quijada, giratorias o de martillo. En algunos casos, algunos pequeños mineros usan equipos de molienda para minerales en conjunto con el mercurio (ver Figuras 10 y 11).



Figura 10 Minero venezolano usando trituradora de quijada (Global Mercury Project, 2006)

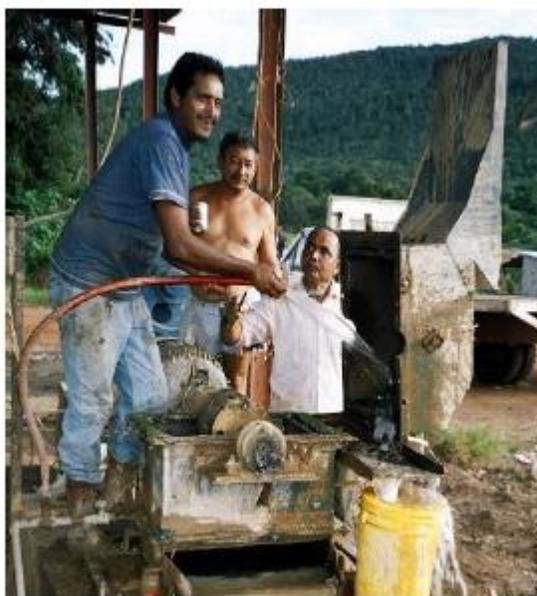


Figura 11 Minero limpiando trituradora de martillo (Global Mercury Project, 2006)

Posteriormente, se puede realizar una molienda, la cual puede ser en seco o húmedo. Algunos de los equipos usados comúnmente pueden ser los molinos “Muller” o tipo chilenos. Estos molinos combinan la trituración y molienda.

En los molinos chilenos (ver Figura 12), el proceso es continuo y el resultado depende del tamaño de partícula del producto. Normalmente el tonelaje que procesan es de 0.2 a 0.5 ton/h para obtener un

tamaño de partícula menor a 0.2 mm. Es remarkable que estos molinos son muy eficientes, pero pueden generar riesgos por intoxicaciones debido a que algunos mineros en Sudamérica añaden mercurio al molino, haciendo que el mercurio se pulverice finamente y se pierda en las colas (Global Mercury Project., 2006).



*Figura 12 Molino chileno usado por mineros ecuatorianos (Global Mercury Project, 2006)*

Los molinos de bolas y de rodillos pueden ser una alternativa a los molinos chilenos. Las características que los identifican son que el tamaño de partícula que se alimenta debe de rondar entre 10 y 40 mm y obtiene granulometrías de descarga entre 0.03 y 0.3 mm. Estos molinos pueden trabajar eléctricamente o por diésel. Suelen trabajar a velocidades críticas de 61 rpm y sus dimensiones pueden ser de 1.6x2 ft (Global Mercury Project, 2006).

En el caso de los molinos de bolas, el medio molturante suele ser de bolas de acero el cual se une a la pulpa (mineral y agua) con mercurio para dar inicio al proceso de amalgamación a temperatura ambiente (ver Figuras 13 a 15).



*Figura 13 Serie de molinos de bolas en Sulawesi, Indonesia (Global Mercury Project, 2006)*



*Figura 14 Molino de bolas accionado manualmente en Mozambique (Global Mercury Project, 2006)*



Figura 15 Cargado de bolas (Global Mercury Project, 2006)

En algunos casos, la trituración y molienda suele realizarse de forma manual, por ejemplo, mediante el uso de morteros (ver Figura 16).



Figura 16 Mineros triturando, moliendo y clasificando mineral en Zimbabwe (Global Mercury Project, 2006)

Independientemente si se realizan procesos de conminución de una forma secuencial o no, normalmente las operaciones de procesamiento artesanal de oro suelen emplear concentraciones gravimétricas. Esta clase de concentración se basa en de la diferencia de gravedad específica del oro y los minerales de ganga.



Las principales variables con las que se debe tener especial cuidado son la recuperación y la ley del concentrado. Normalmente a medida que aumenta la recuperación de oro, disminuye la ley de oro del concentrado como se aprecia en la Figura 17 (Levin, 2016).

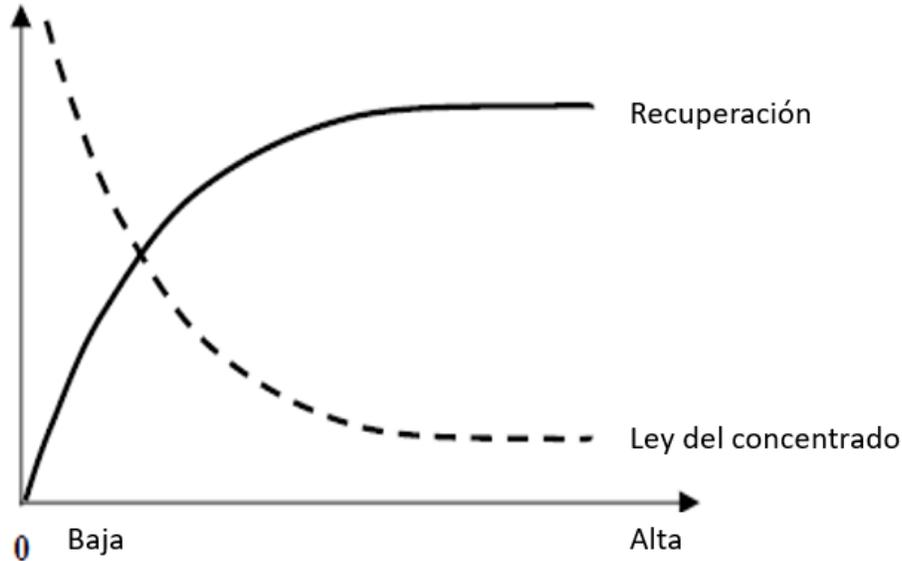


Figura 17 Comportamiento de la recuperación y la ley del concentrado (Global Mercury Project, 2006)

La ley del concentrado puede ser determinada por análisis químico, sin embargo, debido a la baja capacidad económica de esta clase de operaciones, los análisis se hacen con pruebas a la flama o ensayos químicos por vía seca. Para este análisis, se toman muestras de 30 gramos y se queman a altas temperaturas usando plomo como agente colector, borax como fundente y otros químicos. Otros procedimientos suelen emplear la digestión de 5 a 10 gramos del concentrado con agua regia ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) seguido por precipitación del oro de solución o determinación química por espectrometría (Levin, 2016).

La recuperación del oro puede ser calculada mediante la siguiente expresión (Ecuación 1):

$$\text{Recuperación Au (\%)} = \frac{M_p}{Au_t * M_t} * 100 \quad (1)$$

En donde:

$M_p$  es la masa de oro producida, en gramos (g).

$Au_t$  es la ley total del mineral procesado, en gramos por tonelada métrica (g/ton).

$M_t$  es la masa de material procesada, en toneladas métricas (ton).

El proceso de concentración puede realizarse mediante canales, rifles y concentradores centrífugos por nombrar algunos.

Los métodos comunes para la concentración gravimétrica de estos procesos suelen usar canales (Figura 18), rifles en sección (Figura 19), o concentradores centrífugos (Figura 20).



Figura 18 Concentración gravimétrica por canales (Global Mercury Project, 2006)



Figura 19 Rifles en sección (Global Mercury Project, 2006)



Figura 20 Concentrador centrífugo para concentración gravimétrica (Global Mercury Project, 2006)

Un método común para la concentración gravimétrica de oro es mediante el uso de cacerolas. Esta forma de concentración es común debido a que no requiere una inversión considerable y no requiere un alto nivel de mecanización (ver Figura 21). En Norteamérica, las cacerolas han sido usadas por más de 150 años para concentrar oro. Normalmente este tipo de cacerolas son hechas de acero, el cual tiene una inclinación de  $35^\circ$  con respecto a la horizontal. Actualmente estas cacerolas pueden tener 2 o 3 pequeños rifles en forma circular a los lados (Levin, 2016).



Figura 21 Concentración de oro por cacerolas en Sudán (Global Mercury Project, 2006)

Después de obtener el concentrado, continuaría el proceso de amalgamación por mercurio. Es importante mencionar que algunos mineros suelen introducir el mercurio en diferentes etapas antes de la amalgamación, es decir, pueden introducirlo ya sea en la trituración, molienda, clasificación o concentración (Global Mercury Project, 2006).

La formación de amalgama es descrita por algunos autores como una formación de una aleación entre mercurio y algún metal. Algunos otros consideran que la amalgamación solo es un proceso de adhesión o interpenetración entre dos elementos diferentes. En el caso del mercurio, esta forma amalgamas con prácticamente todos los metales, menos con hierro y platino.

El oro y mercurio suelen formar amalgamas, generando una variedad de compuestos. Las amalgamas más comunes son:  $\text{AuHg}_2$ ,  $\text{Au}_2\text{Hg}$  y  $\text{Au}_3\text{Hg}$ . La cantidad de mercurio en las amalgamas depende de la cantidad de mercurio que usen los mineros. Normalmente la amalgama suele contener entre un 60 a 80% de oro dependiendo del proceso y/o habilidad del minero (Global Mercury Project, 2006).

El proceso de amalgamación es eficiente para partículas con tamaños menores a 200 mallas (0.074 mm). Los métodos de amalgamación pueden ser los siguientes:

1. Amalgamación de todo el mineral en un proceso continuo: El mercurio se mezcla con todo el mineral en cajas de bombeo, se introduce en los canales durante la concentración gravimétrica y se añade a un circuito de molienda, o toda la mena se amalgama en platos de cobre.
2. Amalgamación de concentrados por gravitación únicamente en un proceso discontinuo: el mercurio se mezcla con los concentrados en batidoras, cacerolas o tambores (ver Figuras 22 y 23).

No todas estas operaciones se suelen hacer con equipo de protección básico, por lo tanto, representan un riesgo tanto para sus operadores como para las personas que viven en las comunidades cercanas en donde se realizan estos procesos.



Figura 22 Introducción de mercurio para obtener una amalgama Au-Hg (Global Mercury Project, 2006)



Figura 23 Introducción de concentrado en batidora (Global Mercury Project, 2006)

Existen varios métodos para la separación del oro de la amalgama, sin embargo, este estudio considera el proceso de separación por retorta ya que implica la formación de mercurio en forma gaseosa.

En algunos países, los mineros artesanales usan ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 30% para disolver el mercurio de la amalgama, en lugar de calentar la amalgama.

El proceso de recuperación por retorta (Figura 24) es el más común para separar mercurio del oro que se descompone. La amalgama suele ser tostada o calentada por encima de los  $360\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando se calienta, el mercurio se vuelve volátil dejando el oro en estado sólido. Desafortunadamente esta operación se realiza en cacerolas abiertas usando sopletes o simples fogatas, incluso se puede quemar la amalgama en una cocina.

Existe poca información y conciencia por parte de los mineros, solo algunos son capaces de identificar los peligros que involucra el vapor de mercurio y condensan el mercurio mediante el uso de retortas. La condensación de mercurio es usualmente mayor al 95%, en donde el mercurio condensado puede ser fácilmente reusado.

La reducción sustancial en la contaminación de aire se puede lograr para evitar que el mercurio dañe la salud de los mineros y habitantes cercanos.

El vapor de mercurio generado por los mineros artesanales es transportado a una corta distancia en aire donde se condensa y regresa al suelo. Este mercurio precipitado puede transformarse en metilmercurio ( $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ ), el cual se acumula fácilmente en la flora y fauna que las personas usan para su consumo.

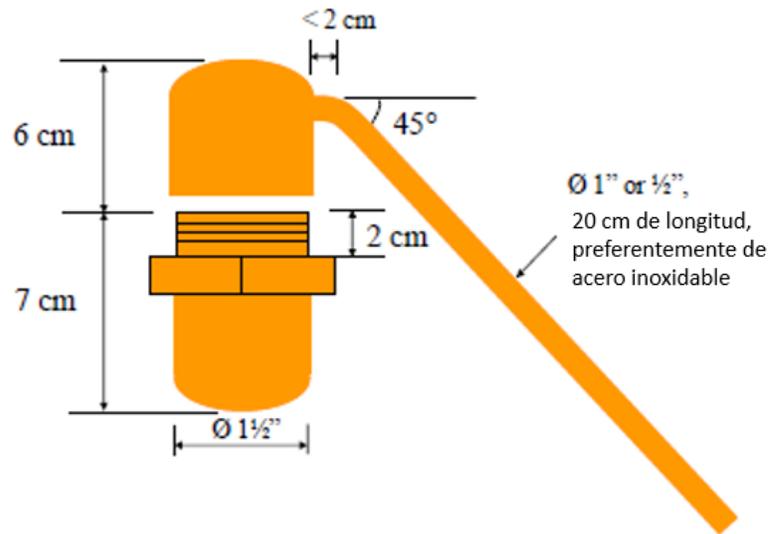


Figura 24 Esquema de una retorta (Global Mercury Project, 2006)

## 1.7. Principios termodinámicos y químicos

### 1.7.1. Especie química

Es una entidad química (cualquier compuesto químico que puede ser expresado por una fórmula química definida) que es diferenciable de otras por su estequiometría, estructura molecular o la fase en la que existe, por ejemplo,  $\text{HgS}_{(s)}$ ,  $\text{O}_{2(g)}$ ,  $\text{Hg}_{(g)}$ , etc. (Santiago, 2006).

### 1.7.2. Sustancia química

Es una entidad química que se diferencia de otras por su estequiometría. Así  $\text{Hg}_{(l)}$  y  $\text{Hg}_{(g)}$  son una misma sustancia química (Santiago, 2006).

### 1.7.3. Propiedades intensivas

Son aquellas propiedades de la materia que no dependen de la cantidad de materia que una sustancia posea. Ejemplos de propiedades intensivas son; la dureza, el color, la presión y temperatura, por nombrar algunas.

### 1.7.4. Propiedades extensivas



Son aquellas propiedades de la materia que dependen de la cantidad de materia que una sustancia posea. Ejemplos de propiedades intensivas son; la masa, el volumen, el peso y la longitud, por mencionar algunas.

#### 1.7.5. Equilibrio químico

Una reacción química se encuentra en equilibrio cuando llega a una situación en la cual no se observa ningún cambio en la concentración de reactivos ni de productos a medida que transcurre el tiempo, dado que las velocidades de la reacción directa y la relación inversa son iguales (Soto, Velásquez & Núñez, 2008).

#### 1.7.6. Energía interna

La energía interna de una sustancia es un concepto que engloba cada una de las energías microscópicas (de traslación, de rotación, de vibración, cinética, de spin, eléctrica, magnética y potencial) asociadas a cada partícula que componen un sistema. Se usa este concepto porque a nivel macroscópico resultaría complicado evaluar cada una de las energías microscópicas para cada partícula que compone a un sistema.

La energía interna depende de diferentes propiedades de cada partícula (velocidad, altura y carga eléctrica, por nombrar algunos) y del conjunto de partículas que forman al sistema, por lo tanto, la energía interna es una propiedad extensiva del sistema que se esté estudiando (Lario, Ruiz & Aldana, 1982).

#### 1.7.7. Primera ley de la termodinámica

Establece que, aunque la energía asume muchas formas, si se realiza un trabajo sobre un sistema o bien éste intercambia calor con otro, la energía interna del sistema cambiará ya que será transferida a los alrededores del sistema (Clausius, 2018).

En aplicación de esta ley para un proceso, la esfera de influencia se divide en dos partes, el sistema y sus alrededores. La región en la cual ocurre el proceso es una parte del sistema, en donde el sistema interactúa con sus alrededores. Un sistema puede ser de diferentes tamaños, sus fronteras pueden ser reales o imaginarias, rígidas o flexibles. Normalmente un sistema está compuesto de una sola sustancia, en otros casos puede ser más complejos. En cualquier caso, las ecuaciones termodinámicas están escritas con referencia a un sistema bien definido (Annamalai & Puri, 2001).

La primera ley de la termodinámica aplica al sistema y sus alrededores, se puede expresar de acuerdo con la Ecuación (2):

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) + \Delta(\text{Energía de los alrededores}) = 0 \quad (2)$$



Donde  $\Delta$  se refiere a los cambios finitos en las cantidades de energía del sistema o de los alrededores. El sistema puede cambiar en su energía interna, en su energía potencial o energía cinética (Smith et al., 2018).

Si una frontera no permite la transferencia de materia entre el sistema y sus alrededores, se dice que el sistema es cerrado y, por ende, su masa debe ser constante. Debido a que no hay entradas o salidas en un sistema cerrado, no hay energía asociada con la materia transportada a lo largo de la frontera que divide el sistema de sus alrededores. Toda la energía que se intercambia entre el sistema y sus alrededores es en forma de calor y la energía total de los alrededores es igual a la energía neta transferida hacia o desde como calor y trabajo. El segundo término de la Ecuación (3) puede ser reemplazado por variables que representen el calor y el trabajo (Annamalai & Puri, 2001).

$$\Delta(\text{Energía de los alrededores}) = \pm Q \pm W \quad (3)$$

Los signos de las variables de calor (Q) y trabajo (W) dependen de la dirección de transferencia de energía con respecto al sistema. Se adoptan cantidades positivas cuando la transferencia va desde los alrededores al sistema. Las cantidades correspondientes a los alrededores de Q y W tienen signo negativo:

$$\Delta(\text{Energía de los alrededores}) = Q_{\text{Alrededores}} + W_{\text{Alrededores}} = -Q - W \quad (4)$$

La Ecuación (3) se convierte:

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) = Q + W \quad (5)$$

La Ecuación (5) establece que la energía que cambia en un sistema cerrado es igual a la energía neta transferida como calor y trabajo (Smith et al., 2018).

Los sistemas cerrados a menudo tienen procesos durante los cuales únicamente la energía interna de un sistema cambia. Para este propósito, la Ecuación (5) se reduce:

$$\Delta U^t = Q + W \quad (6)$$

En donde  $U^t$  es la energía interna total del sistema. La Ecuación (6) aplica para procesos de cambios finitos en la energía interna del sistema. Para cambios diferenciales la Ecuación (6) cambia a:

$$dU^t = dQ + dW \quad (7)$$

En las Ecuaciones (6) y (7), los símbolos Q, W y  $U^t$  pertenecen al sistema entero, el cual puede ser de cualquier tamaño, pero debe ser claramente definido. Todos los términos requieren las mismas unidades de energía. En el sistema internacional de unidades, esta unidad es el Joule (J).

Para sistemas cerrados con un número n de moles, las Ecuaciones (6) y (7) pueden ser escritas como:

$$\Delta(nU) = n\Delta U = Q + W \quad (8)$$



$$d(nU) = n dU = dQ + dW \quad (9)$$

En esta forma, estas ecuaciones muestran explícitamente la cantidad de sustancia que comprende el sistema. Las ecuaciones termodinámicas a menudo se escriben para cantidades representativas de material, ya sea en unidades de masa o de mol. Para  $n=1$ , Ecuaciones (8) y (9) se convierten en:

$$\Delta U = Q + W \quad (10)$$

$$dU = dQ + dW \quad (11)$$

#### 1.7.8. Proceso reversible

Un proceso es reversible cuando su dirección, con respecto al sistema, puede regresar a cualquier punto por un cambio infinitesimal en condiciones externas. Los procesos reversibles producen la mínima cantidad de trabajo requerido en la entrada del sistema o el máximo trabajo en la salida del sistema desde un proceso específico. Representa un límite para la presentación de un proceso real que nunca termina de realizarse (Boles, 2008).

El concepto de proceso reversible juega un rol clave en la derivación de las relaciones termodinámicas. A menudo se calculan cambios en funciones de estado termodinámico a lo largo del camino de procesos reversibles hipotéticos. Si el resultado es una relación que envuelve únicamente funciones de estado, entonces esta relación es válida para cualquier proceso que resulte en el mismo cambio de estado. De hecho, el uso primario del concepto de proceso reversible es para la derivación de relaciones válidas generales entre funciones de estado (Boles, 2008).

#### 1.7.9. Reacción química reversible

Es una reacción química en donde tanto sus productos como reactivos presentan las condiciones de espontaneidad suficientes para llevarse en un sentido u otro.

#### 1.7.10. Entalpía

Es la cantidad equivalente al contenido de calor total que hay en un sistema. La función de entalpía (H) se puede expresar en la Ecuación (12):

$$H = U + PV \quad (12)$$

En donde:

U, energía interna del sistema.

P, presión.

V, volumen.



### 1.7.11. Capacidad calorífica

Es la relación entre el calor absorbido  $dq$  y el incremento de la temperatura  $dT$  cuando una sustancia absorbe calor y por ende su temperatura tiende a incrementar (Santiago, 2006).

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (13)$$

Como  $dq$  no es una diferencial exacta, el valor de la capacidad calorífica ( $C$ ) depende de la trayectoria de transformación. Las trayectorias de transformación más importantes son a volumen constante ( $C_V$ ) y presión constante ( $C_P$ ). Existe una relación calculada experimentalmente de estas dos variables (Santiago, 2006).

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 VT}{\beta} \quad (14)$$

Donde:

$C_P$ , capacidad calorífica a presión constante.

$C_V$ , capacidad calorífica a volumen constante.

$\alpha$ , coeficiente de expansión,

$\beta$ , coeficiente de compresibilidad.

$V$ , volumen.

$T$ , temperatura.

Los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  están definidos por las Ecuaciones (15) y (16):

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (15)$$

$$\beta = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_T \quad (16)$$

Si el trabajo de un sistema es hecho sólo con presión externa, entonces el calor absorbido por el sistema a volumen constante es idéntico al incremento de la energía:

$$dU = \delta q - PdV \quad (17)$$

y

$$dU|_V = \delta q|_V \quad (18)$$

Entonces:

$$C_V = \frac{\delta E}{\delta T} \quad (19)$$



A presión constante, conviene introducir la función entalpía (H) como:

$$H = U + PV \quad (20)$$

Por lo tanto:

$$dH = d(U + PV) = \delta q + \delta w + VdP \quad (21)$$

Si  $\delta w = -PdV$ ,

$$dH = \delta q + VdP \quad (22)$$

Entonces:

$$dH|_P = \delta q|_P \quad (23)$$

Por lo tanto:

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \quad (24)$$

La dependencia de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) de una sustancia a una determinada temperatura puede ser expresada en la Ecuación (25):

$$C_p = A + B10^{-3}T + C10^5T^{-2} + D10^{-6}T^2 \quad (25)$$

En donde A, B, C y D son parámetros específicos para cada sustancia. La Ecuación (25) puede ser expresada como una función de la entalpía mediante la Ecuación (23).

$$H|_P = \int C_p dT \quad (26)$$

Por otro lado, la energía de un sistema que contiene  $n_1$  moles del componente  $A_1$ ,  $n_2$  moles del componente  $A_2$ , ..., y  $n_r$  moles del componente  $A_r$  es:

$$H = \sum_{i=1}^r n_i H_i \quad (27)$$

A temperatura y presión constante, el incremento de la temperatura es:

$$H = \sum_{i=1}^r H_i dn_i \quad (28)$$

### 1.7.12. Segunda ley de la termodinámica

Establece la dirección en la cual se llevará a cabo una reacción. Esta ley define una función de estado llamada entropía S, en procesos reversibles se define en la Ecuación (29):

$$dS = \frac{\delta q_{reversible}}{T} \quad (29)$$

De las Ecuaciones (23) y (26) se tiene que para un proceso isobárico reversible:



$$S = \int \frac{C_P}{T} \quad (30)$$

### 1.7.13. Energía libre de Gibbs

Un proceso espontáneo requiere el aumento de la entropía del universo. El cambio de la entropía del universo es la suma del cambio de la entropía del sistema más el cambio de la entropía del medio ambiente local:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} \quad (31)$$

Cuando la temperatura y la presión se mantiene constantes y se hable de un proceso reversible, es decir,  $\Delta S_{universo} = 0$ , se tiene:

$$\Delta S_{ambiente} = -\frac{\delta q_{sistema}}{T} = -\frac{\Delta H_{sistema}}{T} \quad (32)$$

Combinando las Ecuaciones (31) y (32), se obtiene:

$$-T\Delta S_{universo} = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema} \quad (33)$$

Si se hace que  $\Delta G = -T\Delta S_{universo}$  y a  $\Delta G$  se le llama energía libre de Gibbs, para un sistema que tiene  $\Delta G = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema}$  o de forma más simple:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (34)$$

Considerando que un proceso es espontáneo si  $\Delta S_{universo} > 0$ , la energía libre de Gibbs puede usarse como criterio de espontaneidad, es decir, dictar si desde una reacción química puede llevarse a cabo desde el punto de vista termodinámico. Esto puede ser visto como:

$\Delta G < 0$  el proceso es espontáneo.

$\Delta G > 0$  el proceso no es espontáneo.

$\Delta G = 0$  el sistema se encuentra en equilibrio.

### 1.7.14. Potencial químico

Cambios infinitesimales en el equilibrio químico generan un correspondiente cambio en la energía libre. La energía libre es una función de todas las variables independientes del sistema. Si se considera a n como el número de moles de las especies,  $G=G(P,T,n)$  y

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,n} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,n} dP + \sum_i^j \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_i} dn_i \quad (35)$$

Por tanto, se puede demostrar que:



$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,n} = -S \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,n} = V \quad (36)$$

Así que:

$$dG = -SdT + VdPdP + \sum_i^j \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_i} dn_i \quad (37)$$

Las diferenciales parciales  $\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_i}$  son propiedades intensivas del sistema. Acusan el efecto en la energía libre de Gibbs del sistema cuando una pequeña cantidad de especies  $i$  es adicionada al sistema. La derivada es usualmente llamada potencial químico ( $\mu_i$ ) o energía libre molar parcial ( $g_i$ ) de la  $i$ -ésima especie; ésta es una función de  $P$ ,  $T$  y de  $n$ , la cual puede escribirse como:

$$dG = -SdT + VdPdP + \sum_i^j g_i dn_i \quad (38)$$

El potencial químico puede expresarse en la Ecuación (39):

$$\mu_i = \Delta G_T^0 + RT \ln(y_i) \quad (39)$$

Donde:

$\mu_i$ , potencial químico de especies  $i$ .

$\Delta G_T^0$ , energía libre de Gibbs estándar de formación de especies  $i$ .

$R$ , constante universal de los gases.

$y_i$ , fracción mol de las especies gaseosas  $i$ .

El valor de  $\Delta G_T^0$  parte de la ecuación de Van't Hoff, dada por la Ecuación (40):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_T^0}{RT} \right) = - \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (40)$$

En donde:

$\Delta G_T^0$ , variación de la energía libre de Gibbs de formación a una temperatura dada.

$\Delta H_T^0$ , variación de la entalpía de formación a una temperatura dada.

Resolviendo la ecuación de Van't Hoff se obtiene la Ecuación (41):

$$\frac{\Delta G_T^0}{RT} - \frac{\Delta G_{T_R}^0}{RT_R} = - \int_{T_R}^T \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT \quad (41)$$

En donde:

$\Delta G_{T_R}^0$ , variación de la energía libre de Gibbs de formación estándar.

$T_R$ , temperatura estándar (25 °C o 298.15 K).

Desarrollando la ecuación (41):



$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_R}^0 + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{T_R}^0 + \int_{T_R}^T (\sum \gamma_i C_{p_i}) dT \quad (42)$$

En donde:

$\Delta H_{T_R}^0$ , variación de entalpía de formación estándar.

$\gamma_i$  representa el valor del coeficiente estequiométrico de una especie  $i$ . Tendrá un valor positivo para los productos y un valor negativo para los reactivos.

El valor de  $C_{p_i}$  es la capacidad calorífica para una especie  $i$ . Se puede calcular mediante la Ecuación (43):

$$C_{p_i} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (43)$$

En donde los valores de  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ , y  $D_i$  son parámetros específicos para cada sustancia.

Reescribiendo la integral de  $\Delta H_T^0$  en la Ecuación (44):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_R}^0 + \int_{T_R}^T (\Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^3) dT \quad (44)$$

Calculando la integral de la Ecuación (44):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_R}^0 + \Delta A(T - T_R) + \frac{\Delta B}{2}(T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta C}{3}(T^3 - T_R^3) + \frac{\Delta D}{4}(T^4 - T_R^4) \quad (45)$$

Desarrollando la Ecuación (45):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_R}^0 - \left( \Delta A T_R + \frac{\Delta B}{2} T_R^2 + \frac{\Delta C}{3} T_R^3 + \frac{\Delta D}{4} T_R^4 \right) + \Delta A T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 + \frac{\Delta D}{4} T^4 \quad (46)$$

Los términos con la variable  $T_R$  se agrupan en una variable llamada  $J$ :

$$J = \Delta H_{T_R}^0 - \left( \Delta A T_R + \frac{\Delta B}{2} T_R^2 + \frac{\Delta C}{3} T_R^3 + \frac{\Delta D}{4} T_R^4 \right) \quad (47)$$

Haciendo el cambio de variable de (47) en (46):

$$\Delta H_T^0 = J + \Delta A T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 + \frac{\Delta D}{4} T^4 \quad (48)$$

Sustituyendo (48) en (41):

$$\frac{\Delta G_T^0}{RT} = \frac{\Delta G_{T_R}^0}{RT_R} - \frac{1}{R} \int_{T_R}^T \left( \frac{J}{T^2} + \frac{\Delta A}{T} + \frac{\Delta B}{2} + \frac{\Delta C}{3} T + \frac{\Delta D}{4} T^2 \right) dT \quad (49)$$

Resolviendo la integral de la Ecuación (49):

$$\frac{\Delta G_T^0}{RT} = \frac{\Delta G_{T_R}^0}{RT_R} - \frac{1}{R} \left( -\frac{J}{T} \Big|_{T_R}^T + \Delta A \ln(T) \Big|_{T_R}^T + \frac{\Delta B}{2} T \Big|_{T_R}^T + \frac{\Delta C}{6} T^2 \Big|_{T_R}^T + \frac{\Delta D}{12} T^3 \Big|_{T_R}^T \right) \quad (50)$$

De la Ecuación (50), los términos con  $T_R$  se agrupan en una variable llamada  $I$ :



$$I = \frac{\Delta G_T^0}{RT_R} + \frac{1}{R} \left( -\frac{J}{T} + \Delta A \ln(T_R) + \frac{\Delta B}{2} T_R + \frac{\Delta C}{6} T_R^2 + \frac{\Delta D}{12} T_R^3 \right) \quad (51)$$

Sustituyendo (51) en (50):

$$\frac{\Delta G_T^0}{RT} = I + \frac{1}{R} \left( \frac{J}{T} - \Delta A \ln(T) - \frac{\Delta B}{2} T - \frac{\Delta C}{6} T^3 - \frac{\Delta D}{12} T^4 \right) \quad (52)$$

Si se despejan los términos R y T del miembro izquierdo de la Ecuación (52) se encontrará el valor de  $\Delta G_T^0$ , sin embargo, conviene dejarlo dividido entre R y T ya que permite normalizar el valor de la variación de la energía libre de Gibbs a una temperatura dada, el cual es ocupado (en su forma normalizada) en los cálculos del método de minimización de la energía libre de Gibbs.

La fracción molar se puede definir en la Ecuación (53):

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (53)$$

En donde:

$n_i$  representa el número de moles para las especies i.

#### 1.7.15. Método de la minimización de la energía libre de Gibbs

Existen principalmente dos clases de métodos para los cálculos de equilibrio químico; los métodos directos o estequiométricos, los cuales están basados en reacciones químicas que se presentan a ciertas condiciones y su estequiometría, y los métodos indirectos o no estequiométricos, distinguidos por el empleo de características del estado de equilibrio y que resuelven el problema mediante la implementación de modelos matemáticos y métodos numéricos. Los métodos indirectos suelen ocuparse más para simulaciones debido a que los métodos directos, aunque son más sencillos de usar, presentan limitaciones y resultan menos generales, principalmente cuando se tiene un gran número de reacciones (Ramírez, 1999).

De los métodos indirectos o no estequiométricos, el método más usado es el que minimiza la energía libre de Gibbs (que es una característica del equilibrio). Este método fue desarrollado a finales de los años 50 y ha ganado popularidad en la comunidad científica debido a su eficacia para la simulación y diseño de procesos (Ramírez, 1999).

El método de cálculo de equilibrio químico por minimización de la energía libre de Gibbs requiere del reconocimiento de las especies que existan al equilibrio. La distribución de estas especies se establece mediante una técnica matemática general que resulta en un mínimo de la energía libre del sistema. Por ser un método indirecto, no requiere el manejo de reacciones químicas, lo que permite que la técnica de solución no dependa de la estequiometría del sistema. Las especies que no están presentes en el equilibrio provocarán que el método sea lento (Ramírez, 1999).



El objetivo del método de minimización de la energía libre de Gibbs es encontrar la distribución de especies al equilibrio en un sistema en donde se conoce la composición elemental (número de átomos-mol de cada elemento químico presente como parte de los compuestos), la temperatura y la presión (Ramírez, 1999).

La energía libre de Gibbs total de un sistema se define como la suma de productos del número de moles y potenciales químicos de cada una de las especies que conforman el sistema (Khonde et al., 2021).

$$g^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (54)$$

Donde:

$g^t$ , energía libre de Gibbs total.

$n_i$ , número de moles de especies  $i$ .

$\mu_i$ , potencial químico de especies  $i$  dado por la Ecuación (39).

Sustituyendo la Ecuación (39) en (54)

$$g^t = \sum_{i=1}^N n_i (\Delta G_T^0 + RT \ln(y_i)) \quad (55)$$

Sustituyendo Ecuación (53) en (55), se obtiene:

$$g^t = \sum_{i=1}^N n_i (\Delta G_T^0 + RT \ln(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i})) \quad (56)$$

Dividiendo los términos de la Ecuación (56) entre  $R$  y  $T$ :

$$\frac{g^t}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i (\frac{\Delta G_T^0}{RT} + \ln(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i})) \quad (57)$$

El miembro izquierdo de la Ecuación (57) se puede cambiar por la variable  $G^t$  de tal forma que la Ecuación (57) queda expresa como:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i (\frac{\Delta G_T^0}{RT} + \ln(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i})) \quad (58)$$

La Ecuación (58) es la función objetivo que se busca minimizar, en la cual los valores de  $n_i$  deben ser conocidos (Khonde et al., 2021).

Las relaciones de balance de masa pueden escribirse como:

$$\sum_{i=1}^m a_{i,j}^g n_i^g + \sum_{i=1}^s a_{i,j}^c n_i^c = b_j \quad \text{con } j = 1, 2, \dots, l \quad (59)$$

En donde:

$g$  y  $c$  indican las fases gaseosas y condensadas, respectivamente.

$m$  es el número de sustancias en la fase gaseosa.

$s$  es el número de sustancias en la fase condensada presentes en el equilibrio.



$a_{i,j}$  es el número de átomos del j-ésimo elemento de la i-ésima sustancia.

$b_j$  es el número total de moles del j-ésimo elemento.

$l$  es el número total de elementos.

#### 1.7.16. Formulación no estequiométrica del equilibrio

En un sistema de una o más fases múltiples que se encuentran en equilibrio, en el valor de la energía libre de Gibbs está en un mínimo global sujeto a las restricciones del sistema cerrado y a la restricción de no negatividad a las condiciones termodinámicas establecidas, T y P fijas. En el equilibrio se tiene:

$$dG|_{T,P} = 0 \quad (60)$$

Si bien esta condición es necesaria, no es suficiente. El problema principal es expresar el valor de G en función de  $n_i$  y buscar los valores de  $n_i$  que hagan G un mínimo sujeto a ciertas condiciones de las relaciones de balance de masa. Se supone que se conocen los valores del vector de abundancia de elementos ( $b$ ), de la temperatura, de la presión y los datos apropiados de la energía libre.

Este problema de minimización se puede formular de una forma no estequiométrica, en donde las ecuaciones estequiométricas no se utilizan. En su lugar, la restricción del sistema se trata por medio de multiplicadores de Lagrange.

La formulación no estequiométrica plantea una minimización de G, para T y P fijas, en términos de N números de moles sujetos a las M restricciones de abundancia de elementos, esto es:

$$ng = \min! \quad (61)$$

En el caso del método de minimización de la energía libre de Gibbs, la expresión (61) queda sujeta a las relaciones de balances de masa dada por la ecuación (59) que puede ser formulada de como:

$$An = b \quad (62)$$

Esta es una forma simple del problema de optimización restringido. Un procedimiento consiste en utilizar el método de multiplicadores de Lagrange para eliminar las restricciones. Para ello se escribe el lagrangiano, L:

$$L(n, \lambda) = \sum_{i=1}^N n_i g_i + \sum_{k=1}^M (b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i) \quad (63)$$

Donde:

$\lambda$  es un vector de M multiplicadores de Lagrange desconocidos

Las condiciones necesarias proporcionan el siguiente conjunto (N+M) ecuaciones en las que (N+M) incógnitas ( $n_1, n_2, \dots, n_N, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$ ):

$$\left. \frac{\partial L}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq i, \lambda} = g_i - \sum_{k=1}^M a_{ki} \lambda_k = 0, \quad (n_i > 0) \quad (64)$$



$$\left. \frac{\partial L}{\lambda_k} \right|_{n, \lambda \neq k} = b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = 0 \quad (65)$$

## 1.8. Lenguaje de programación Python

Python es un lenguaje de programación de código abierto, interpretado de alto nivel. Fue diseñado por Guido Van Rossum a inicios de los años 90. Actualmente existen 3 versiones de Python siendo la más reciente Python 3, que fue liberada en 2008. Las diferencias entre las versiones se pueden ver en la sintaxis del lenguaje.

### 1.8.1. Características

Este lenguaje tiene varias características que lo diferencian de otros lenguajes de programación (Java, C++, C#, por nombrar algunos). Entre estas características se encuentran las siguientes:

- Es interpretativo: ejecuta instrucciones sin una previa compilación. Se hace mediante un intérprete.
- Usa tipado dinámico: Las variables que se utilizan pueden tomar valores de diferente tipo en cualquier momento.
- Es fuertemente tipado: la variable que tenga un valor de un tipo concreto no puede usarse como si fuera de un tipo distinto (ejemplo: cadenas con números) a menos que se haga una conversión.
- Es multiparadigma: Permite adoptar varios paradigmas como: programación estructurada, programación orientada a objetos (POO) y programación funcional.
- Sintaxis relativamente sencilla: la sintaxis de Python fue diseñada para ser amigable con el usuario, esto hace que el proceso de aprendizaje y entendimiento sea más sencillo. De acuerdo con algunos autores, las tres características que hacen a Python atractivo es que es simple, pequeño y flexible (Bhashin, 2019).
- Numerosas librerías y herramientas: en Python, el desafío para terminar una determinada tarea se vuelve relativamente más sencillo. Esto se debe en buena medida a las tareas comunes que ya han sido llevadas a cabo en Python. Las librerías cuentan con líneas de código de diferentes métodos y funciones que ya han sido programadas con anterioridad permitiendo que un usuario las implemente reduciendo líneas de código en su programa.
- Portable: un programa escrito en Python puede ser ejecutado en casi cualquier plataforma conocida.

### 1.8.2. Ventajas

- Fácil de usar: Python contiene todas las expresiones de otros lenguajes de programación, pero simplificadas.



Roberto Elías Mijares Silva

- **Expresividad:** una línea de código en Python puede hacer más que una línea de código en cualquier otro lenguaje. Esto implica mayor facilidad para mantener y depurar programas.
- **Legibilidad:** Python usa una sintaxis sencilla y facilita la lectura de los programas.
- **Baterías incluidas:** Al momento de instalar Python se tiene lo necesario para poder hacer un trabajo real. Su librería estándar incluye módulos para manejo de email, páginas web, entre otros.
- **Open Source:** Se puede descargar cualquier versión y puede usarse para desarrollar cualquier software comercial sin necesidad de pagar.

### 1.8.3. Desventajas

- **No es el lenguaje de programación más rápido:** Al ser un lenguaje interpretado, los programas pueden llegar a ejecutarse más lento que un programa compilado en algún otro lenguaje.
- **No posee las librerías más extensas:** A pesar de que contiene una gran cantidad de librerías al momento de su instalación, otros lenguajes contienen librerías más extensas disponibles (como Java o C). Sin embargo, Python puede usarse con librerías incluso de otros lenguajes.
- **No tiene revisión de tipos:** Las variables declaradas son referencias a objetos, por lo que no están ligadas a un tipo en particular.

### 1.8.4. Algunas empresas que usan Python y sus aplicaciones

- Google hace un amplio uso de Python en su sistema de búsqueda.
- El servicio de video de YouTube es en gran medida escrito en Python.
- Intel, Cisco, Hewlett-Packard, Seagate, Qualcomm, e IBM utilizan Python para las pruebas de hardware.
- Uber hace gran uso de Python en sus aplicaciones móviles.
- Instagram y Spotify hacen gran uso de Python debido a su eficiencia en Machine Learning.
- La NASA utiliza Python para tareas de programación científica.

Para facilitar la programación de problemas computacionales, la comunidad de Python ha puesto a disposición diferentes bibliotecas para que otros desarrolladores pueden usar sus funciones y métodos en el desarrollo de sus programas. Existen muchas bibliotecas o paquetes y cada una puede ser adquirida según las necesidades del usuario. Las más comunes en la comunidad de Python y que usaron en este trabajo son NumPy, pandas, matplotlib y SciPy.

### 1.8.5. Biblioteca NumPy

NumPy es un paquete de Python, el cual viene de Numerical Python. NumPy contiene arreglos de objetos multidimensionales y rutas para procesar estos arreglos (arrays). El paquete fue creado por Travis Oliphant. NumPy es capaz de presentar operaciones similares a MATLAB.



Si se usa NumPy, arreglos multidimensionales pueden ser tratados por operaciones matemáticas y lógicas, transformadas como transformadas de Fourier y operadores relacionados con Álgebra lineal y números aleatorios. La habilidad de manipular arreglos multidimensionales asume la importancia que pueden ser usados en varios algoritmos incluyendo machine learning.

Los elementos de un arreglo están asignados en locaciones de memoria. Estos elementos están colocados en filas o columnas. En Python, una matriz básica puede ser creada usando la función `numpy.array()`. La función toma los siguientes argumentos:

- `object`: Regresa una matriz o una secuencia vacía.
- `dtype`: El tipo de dato de la matriz está representado por `dtype`.
- `copy`: El objeto es copiado si el valor de este argumento es cierto.
- `order`: Una matriz puede ser ordenada según filas y columnas.
- `subok`: El arreglo regresado es obligado a un arreglo de base clase.
- `ndmin`: Este argumento especifica el número mínimo de dimensiones.

Normalmente mientras se realiza un código que usará NumPy, se suele abreviar NumPy con el alias `np`, de tal forma que cuando se llame una función de esta biblioteca se solo se llame por su alias.

- `arange()`: Esta función ayuda a imprimir una secuencia, teniendo un valor inicial (`start`), algún valor final (`stop`), la diferencia entre los términos consecutivos (`step`), y el tipo de dato (`dtype`). La sintaxis de la función es `numpy.arange(start, stop, step, dtype)`. Por ejemplo, en si se busca generar una progresión aritmética teniendo como primer término 3 y último término 23 (menor que 25) y una diferencia entre dos números consecutivos igual a 2. El código de este ejemplo se encuentra en el Anexo 6.1 en donde el resultado obtenido es (ver Figura 25):

```
[ 3  5  7  9 11 13 15 17 19 21 23]
***Repl Closed***
```

Figura 25 Resultado de la función `arange()`

La función `arange` puede también tomar un solo argumento. Por ejemplo, si se escribe `np.arange(6)` se generará una secuencia teniendo como primer valor 0, la diferencia entre los términos consecutivos será de 1 y el último término será 5. El código para este ejemplo se encuentra en el Anexo 6.2 y si se ejecuta se obtendría (ver Figura 26):

```
[0 1 2 3 4 5]
***Repl Closed***
```

Figura 26 Resultado de generación de números mediante `arange()`



Roberto Elías Mijares Silva

- `linspace()`: Es una función que divide un rango dado en un número específico de segregaciones y regresa una secuencia formada. Por ejemplo, en la secuencia generada por un código en donde el primer número de la secuencia es 1 y el último valor es 27. El número de elementos en la secuencia es 11. El código de este programa se encuentra en el Anexo 6.3, ejecutándolo se obtendría (ver Figura 27):

```
[ 11.  32.6  54.2  75.8  97.4 119.  140.6 162.2 183.8 205.4 227. ]  
***Repl Closed***
```

Figura 27 Resultado de ejemplo con `linspace()`

- `sum()`: Esta función encuentra la suma de elementos en un argumento, por ejemplo, una lista o un arreglo. Es común usar esta función para realizar sumatorias. Por ejemplo, si se busca hacer la suma de los números 1,15,20,-45,69 mediante esta función, se podría usar el código del Anexo 6.4, obteniéndose (ver Figura 28):

```
60  
***Repl Closed***
```

Figura 28 Resultado del ejemplo con `sum()`

- `log()`: Esta función permite realizar operaciones con logaritmos naturales. En el Anexo 6.5, se muestra un ejemplo para calcular el logaritmo natural de 279. Ejecutando el código, el resultado obtenido es:

```
5.631211781821365  
***Repl Closed***
```

Figura 29 Resultado del ejemplo con `log()`

### 1.8.6. Biblioteca pandas

Pandas es una biblioteca de Python en la que se puede trabajar con bases de datos; es ocupado ampliamente para la Ciencia de datos. El paquete puede ser descargado fácilmente si se tiene instalado Python en una computadora, simplemente hay que escribir en la consola cmd de la computadora `Python3 pip install pandas`.

Cuando se está trabajando con datos tabulares, como hojas de cálculo o bases de datos, pandas permite a los usuarios trabajar con tablas de datos a las que llama "DataFrame".



Las DataFrame están compuestas por datos en disposición vertical (columnas o columns) y datos en disposición horizontal (filas o rows). En la Figura 30 se aprecia la estructura de una DataFrame

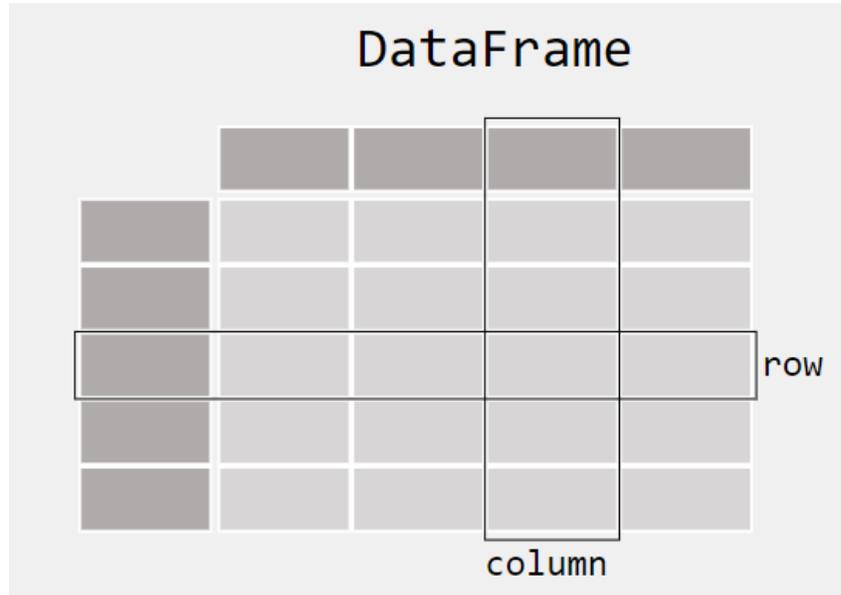


Figura 30 Estructura de una DataFrame

Para poder trabajar con pandas, los valores del DataFrame deben de estar en la misma carpeta en donde está el programa del código que se quiera trabajar. A continuación, se presentan algunas funciones de pandas, el código en donde se programaron estos ejemplos se encuentra en el Anexo 6.6.

Por ejemplo, si se quisiera trabajar la base de datos de un programa de exploración, estos valores se pueden colocar en un archivo csv y se pueden abrir en Python mediante pandas. El resultado de abrir algunos datos de una base de datos (por ejemplo, los resultados de las leyes de un programa de barrenación) sería (ver Figura 31):



Drillhole	From (m)	To (m)	Gold (g/ton)	Silver (g/ton)	AuEq*(g/t)
TU-12-120	260.90	290.90	0.74	96.7	2.6
TU-12-124	116.50	301.50	1.00	60.5	2.2
TU-12-125	155.95	186.00	0.70	56.7	1.8
TU-12-126	210.00	233.50	1.02	20.2	1.3
TU-12-127	243.00	285.60	0.57	10.8	0.8
TU-12-128	297.00	314.00	0.38	8.7	0.5
TU-12-132	64.50	204.20	0.22	18.0	0.6
TU-12-136	63.10	123.60	0.84	48.9	1.8
TU-13-322	32.92	62.00	1.31	16.5	1.6
TU-13-323	113.50	128.00	0.25	47.0	1.2
TU-13-324	154.00	174.00	0.08	29.1	0.6
TU-13-325	128.50	136.50	0.58	132.2	3.2
TU-13-326	190.00	236.50	1.06	53.1	2.1

Figura 31 DataFrame sobre los resultados de un programa de exploración

Si se desea la estadística descriptiva de los datos, se usa el método *describe()*. El resultado para esta DataFrame es (ver Figura 32):

	From (m)	To (m)	Gold (g/ton)	Silver (g/ton)	AuEq*(g/t)
count	57.000000	57.000000	57.000000	57.000000	57.000000
mean	176.560000	200.222982	0.712982	41.992982	1.545614
std	109.892417	110.370960	0.615699	54.522747	1.530531
min	32.920000	50.500000	0.060000	0.200000	0.200000
25%	97.500000	124.500000	0.380000	9.400000	0.600000
50%	155.000000	174.000000	0.630000	23.200000	1.100000
75%	227.400000	276.000000	0.820000	56.500000	1.900000
max	451.400000	467.800000	3.930000	287.500000	8.500000

Figura 32 Estadística descriptiva de una DataFrame sobre los resultados de un programa de exploración

Para ver únicamente cierta columna deseada (filtrado de datos, en este caso por columna), por ejemplo, la columna de oro; en esta base de datos se obtendría (ver Figura 33):



TU-12-120	0.74
TU-12-124	1.00
TU-12-125	0.70
TU-12-126	1.02
TU-12-127	0.57
TU-12-128	0.38
TU-12-132	0.22
TU-12-136	0.84
TU-13-322	1.31
TU-13-323	0.25
TU-13-324	0.08
TU-13-325	0.58
TU-13-326	1.06
TU-13-388	0.67
TU-13-389	1.35
TU-13-390	0.58
TU-13-391	0.31
TU-17-500	0.30
TU-17-501	0.66

Figura 33 Resultado de filtrar por columnas

Si se quisiera ver las columnas de las leyes de oro y plata, el resultado sería (ver Figura 34):

Drillhole	Gold (g/ton)	Silver (g/ton)
TU-12-120	0.74	96.7
TU-12-124	1.00	60.5
TU-12-125	0.70	56.7
TU-12-126	1.02	20.2
TU-12-127	0.57	10.8
TU-12-128	0.38	8.7
TU-12-132	0.22	18.0
TU-12-136	0.84	48.9
TU-13-322	1.31	16.5
TU-13-323	0.25	47.0
TU-13-324	0.08	29.1
TU-13-325	0.58	132.2
TU-13-326	1.06	53.1
TU-13-388	0.67	23.9
TU-13-389	1.35	287.5
TU-13-390	0.58	50.3
TU-13-391	0.31	1.6
TU-17-500	0.30	0.7
TU-17-501	0.66	45.1
TU-17-502	0.79	74.4

Figura 34 Resultado de filtrar datos por varias columnas



Roberto Elías Mijares Silva

Si se desea filtrar por columnas y filas, por ejemplo, las leyes de oro y plata para los barrenos TU-12-120 y TU-12-125, el resultado obtenido es (ver Figura 35):

```
Gold (g/ton) Silver (g/ton)
Drillhole
TU-12-120      0.74      96.7
TU-12-125      0.70      56.7
```

Figura 35 Resultado de filtrar datos por varias columnas y filas

En caso de que se busque seleccionar cierto número de datos con condiciones específicas, se tiene posibilidad de filtrar mediante condiciones, por ejemplo, si se quisiera encontrar las leyes de oro mayores que 1 g/ton Au y leyes de plata superiores a 100 g/ton Ag, el resultado obtenido en esta DataFrame es (ver Figura 36):

```
From (m) To (m) Gold (g/ton) Silver (g/ton) AuEq*(g/t)
Drillhole
TU-13-389  337.50  346.50      1.35      287.5      6.9
TU-17-524  155.00  155.75      3.93      227.0      8.5
TU-17-525  184.50  195.10      1.35      132.8      4.0
TU-17-533  146.95  150.00      2.19      104.9      4.3
***Repl Closed***
```

Figura 36 Resultado de filtración por condiciones

Pandas ofrece la posibilidad de poder realizar operaciones entre los valores de una DataFrame, por ejemplo, si se tiene una DataFrame con datos de edad, peso y altura de un cierto número de personas; se puede calcular el respectivo índice de masa corporal (IMC) de cada persona. El código para este ejemplo se encuentra en el Anexo 6.7 y el resultado obtenido es (ver Figura 37):

```
Nombre Apellido Edad Peso Altura IMC
0 Roberto Alfaro 16 70 1.78 22.093170
1 Laura Bustamante 15 57 1.60 22.265625
2 Erick Estrada 16 65 1.74 21.469150
3 Maria Domínguez 15 52 1.60 20.312500
4 Jorge Ortíz 17 60 1.70 20.761246
5 Rosa Jiménez 16 56 1.53 23.922423
***Repl Closed***
```

Figura 37 Resultado del ejemplo de operaciones con valores de una DataFrame

### 1.8.7. Biblioteca matplotlib



Roberto Elías Mijares Silva

Matplotlib es un paquete de Python que tiene una serie de funciones las cuales usan los programadores para presentar diferentes tareas asociadas con diagramas. El paquete puede ser descargado fácilmente si se tiene instalado Python en una computadora, simplemente hay que escribir en la consola cmd de la computadora *Python3 pip install matplotlib*.

Pyplot es una colección de matplotlib que permite realizar diagramas, crear áreas de dibujo, asignar etiquetas, títulos y colores, por nombrar algunos ejemplos.

Por ejemplo, si se desea comparar la población de cierto grupo de animales afectados por la contaminación por mercurio en dos zonas determinadas en cierto periodo, se podría hacer mediante matplotlib. El código para este programa está en el Anexo 6.8 y se obtendría la siguiente gráfica (ver Figura 38):

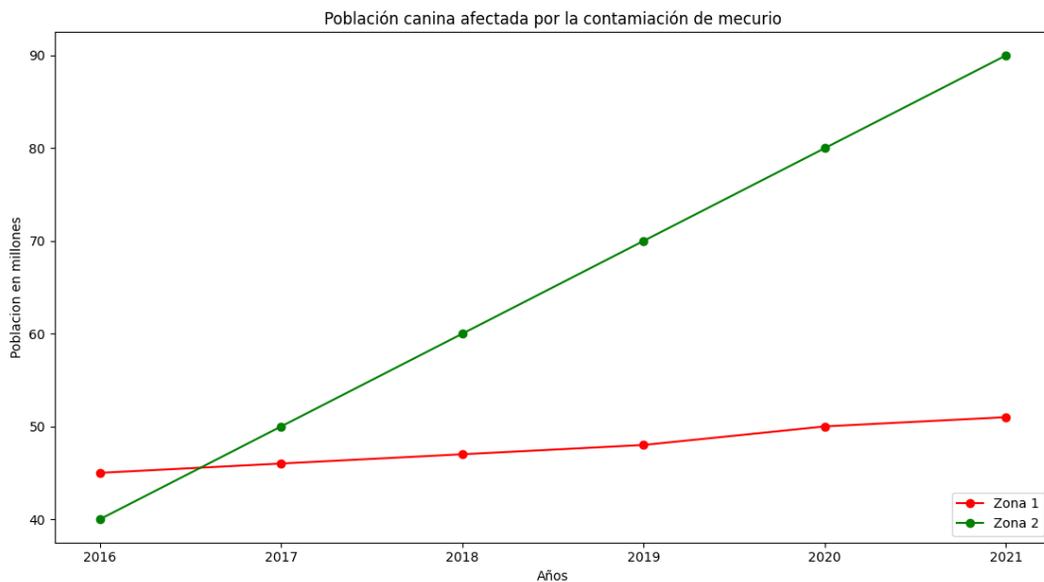


Figura 38 Resultado del ejemplo del uso de matplotlib

### 1.8.8. Biblioteca SciPy

SciPy es una colección de algoritmos matemáticos y funciones convenientes construidas en la extensión NumPy de Python, usado para la manipulación de datos y programación de ambientes prototipo. El paquete puede ser descargado fácilmente si se tiene instalado Python en una computadora, simplemente hay que escribir en la consola cmd de la computadora *Python3 pip install scipy*.

SciPy está organizado en subpaquetes que cubren diferentes dominios de la computación científica (ver Tabla 9).



Tabla 9 Subpaquetes de SciPy (SciPy, 2022)

Subpaquete	Descripción
Cluster	Algoritmos de agrupamiento
Constants	Constantes matemáticas y físicas
Fftpack	Rutinas para transformadas rápidas de Fourier
Integrate	Solvers para ecuaciones diferenciales ordinarias e integrales
Interpolate	Interpolación y suavizado de estrías
io	Entradas y salidas
Linalg	Álgebra lineal
Ndimimage	Procesamiento de imágenes de N dimensiones
Odr	Regresión de distancias ortogonales
Optimize	Rutinas para la solución de problemas de optimización y solución de raíces
Signal	Procesamiento de señales
Sparse	Matrices esparcidas y rutinas asociadas
Spatial	Estructuras de datos espaciales y algoritmos
Special	Funciones especiales
Stats	Distribuciones estadísticas y funciones

En este trabajo se usó principalmente el subpaquete *optimize* debido a que una de las principales condiciones del método de la energía libre de Gibbs es que el sistema alcance su mínima energía libre de Gibbs.

Dentro del subpaquete *optimize* se encuentra la función *minimize()* la cual permite encontrar el valor mínimo de una función escalar de una o más variables. Esta función tiene la siguiente sintaxis:

**`scipy.optimize.minimize(fun, x0, args=(), method=None, jac=None, hess=None, hessp=None, bounds=None, constraints=(), tol=None, callback=None, options=None)`**

En donde:

fun: La función objetivo a minimizar

x0: arreglo de dimensión n, representa las condiciones iniciales, en donde n es el número de variables independientes.

args: tupla opcional, argumentos extra que pasan a la función objetivo y sus derivadas.

method: De tipo string o llamable; es el tipo de solver a usar. Puede ser bajo el método:

- Nelder-Mead
- Powell
- CG
- BF-GS



- Newton-CG
- L-BFGS-B
- TNC
- COBYLA
- SLSQP
- trust-ncg
- dogleg
- trust-constr
- trust-exact.
- trust-krylov.
- custom (objeto llamable)

jac: opcional; método para calcular el vector gradiente; únicamente usado para los métodos CG, BFGS, Newton-CG, L-BFGS, TNC, SLSQP, dogleg, trust-ncg, trust-krylov, trust-exact and trust-constr. Si se llama, sería ser una función que regrese el vector: `jac(x,*args) -> array_like, shape(n,)`

hess: opcional; Método para calcular la matriz hessiana, usado para los métodos Newton-CG, dogleg, trust-ncg, trust-krylov, trust-exact y trust-constr.

hessp: opcional; hessiano de la función objetivo en un vector arbitrario p. Usado en los métodos de Newton-CG, trust-ncg, trust-krylov y trust-constr.

bounds: Secuencia de fronteras, opcional; límites para especificar un rango de valores en donde las soluciones de la función sean válidas o propuestas. Aplica para los métodos Nelder-Mead, L-BFGS-B, TNC, SLSQP, Powell y trust-constr. Existen dos formas de especificar las fronteras:

1. Clases de instancias de fronteras.
2. Secuencia de pares (min, max) para cada elemento en x.

constraints: opcional; Definición de restricciones. Usado para los métodos COBYLA, SLSQP y trust-constr. Para los métodos COBYLA y SLSQP se definen mediante diccionarios con:

- type: de tipo string, constante tipo “eq” para igualdades e “ineq” para desigualdades.
- fun: Función que define la constante.
- jac: optional; el jacobiano de fun (solo para el método SLSQP).
- args: secuencia, opcional; argumentos extra que pasan a la función y al jacobiano.

La restricción de igualdad se refiere que el resultado de la función constante tiene que ser cero, mientras que la restricción de desigualdad indica que tiene que ser un valor no negativo.

tol: de tipo flotante, opcional; Expresa la tolerancia del cálculo. Cuando se especifica *tol*, el algoritmo del método seleccionado arregla la tolerancia del solver para que sea igual a *tol*.

options: diccionario, opcional; un diccionario de opciones de solver.

callback: opcional; es llamado después de cada iteración. Usado en el método trust-constr.



res: OptimizeResult; El resultado de la optimización se representa mediante el objeto OptimizeResult.

En este trabajo, se usó el método SLSQP (Sequential Least Squares Programming), acrónimo usado por SciPy para designar al método de programación por mínimos cuadrados secuenciales.

### 1.9. Programación por mínimos cuadrados secuenciales

La optimización cuadrática con restricciones de igualdad se define como:

$$\min f(x) = \frac{1}{2}x^T G_x + g^T x \quad (66)$$

Sujeto a:

$$Ax = b \quad (67)$$

$$x \geq 0 \quad (68)$$

En donde  $G \in R_{n \times n}$  es una matriz simétrica,  $g \in R_{n \times 1}$ ,  $A \in R_{m \times n}$ ,  $b \in R_{m \times 1}$

La función de Lagrange de (66) es:

$$L(x, u) = \frac{1}{2}x^T G_x + g^T x + v^T (Ax - b) \quad (69)$$

En donde  $v$  es el multiplicador de Lagrange. En  $\hat{x}$ , la condición Kuhn-Tucker de (69) es:

$$G\hat{x} + g + A^T v = 0 \quad (70)$$

$$A\hat{x} = b \quad (71)$$

Si  $G$  es una matriz positiva definida, la solución de (70) y (71) será:

$$\hat{x} = -G^{-1}g + G^{-1}A^T(AG^{-1}A^T)^{-1}(AG^{-1}g + b) \quad (72)$$

En el modelo de programación secuencial cuadrática, un subproblema óptimo es lograr la búsqueda del siguiente punto factible en el punto de iteración actual.  $d_k$  es la solución para este subproblema, el cual es:

$$x^{k+1} = x^k + \alpha_k d_k \quad (73)$$

En donde  $\alpha_k \in (0,1]$ . El proceso para más iteraciones es repetido, y la solución de optimización puede ser obtenida. El subproblema de optimización de (66) entonces puede definirse como:

$$\min \nabla f^T(x^k)(x - x^k) + \frac{1}{2}(x - x^k)^T G(x^k)(x - x^k) \quad (74)$$

Sujeto a:

$$s(x^k) + \nabla s^T(x^k)(x - x^k) = 0 \quad (75)$$

En donde:



$$s(x) = Ax - b \quad (76)$$

$$\nabla f(x^k) \left( \frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right)^T \Big|_{x=x^k} \quad (77)$$

$$\nabla s(x^k) \left( \frac{\partial s}{\partial x_1}, \frac{\partial s}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial s}{\partial x_n} \right)^T \Big|_{x=x^k} \quad (78)$$

$G(x^k)$  es la matriz hessiana de  $f(x)$ :

$$G(x^k) = \nabla^2 f(x^k) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_1 \partial x_t} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_1 \partial x_t} & \dots & \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_t^2} \end{bmatrix} \Big|_{x=x^k} \quad (79)$$

Existe una función para el modelo (66) denominada como función de penalización que se define como:

$$\tilde{P}(x, \pi) = \frac{1}{2} x^T G x + g^T x + \pi \|Ax - b\| \quad (80)$$

En donde  $\pi$  es el coeficiente de penalización.

Si la función objetivo y constante satisfacen ciertas condiciones, el método de penalización converge. El método de la función de penalización es fácil de calcular; como el coeficiente de penalización incrementa, el punto inicial se itera a la solución óptima. De cualquier forma, cuando el coeficiente de penalización es muy grande, el cálculo se vuelve más lento (Fu, Liu & Guo, 2019).

El modelo de los mínimos cuadrados secuenciales puede transformarse en un modelo de optimización cuadrática. El punto iterativo ingresa a la región factible por la función de penalización, y la solución óptima puede ser obtenida por programación cuadrática secuencial, en donde el modelo no lineal se puede definir como:

$$L + \Delta = f(x) \quad (81)$$

En donde:

$L = (L_1, L_2, \dots, L_n)^T$  es un vector  $n \times 1$ .

$f$  es una función no lineal.

$X = (X_1, X_2, \dots, X_t)^T$  es un vector  $t \times 1$  a ser estimado.

$\Delta = (\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_n)^T$  es un vector  $n \times 1$  de error observacional.

El error de (81) es:

$$V(x) = f(x) - L \quad (82)$$



El principio de los mínimos cuadrados se debe satisfacer, de tal manera que:

$$\min F(x) = V^T(x)PV(x) = [f(x) - L]^T P [f(x) - L] \quad (83)$$

La Ecuación (83) puede ser convertida a optimización cuadrática con constantes de igualdad como sigue:

$$\min F(\Delta x^k) = V^T PV \quad (84)$$

Sujeto a:

$$V = f(x^k) - L \quad (85)$$

El subproblema de la Ecuación (85) puede ser obtenido linealizando la constante de igualdad en  $x^k$ , se puede representar como:

$$\min F(\Delta x^k) = V^T PV \quad (86)$$

Sujeto a:

$$V = B(x^k)\Delta x^k + C(x^k) - L \quad (87)$$

En donde:

$$B(x^k) = \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{x=x^k}, C(x^k) = f(x^k)$$

P es la matriz de ponderación positiva.

La Ecuación (85) muestra convergencia en programación y su función de penalización es:

$$\tilde{P}(x, \pi) = V^T PV + \pi \|f(x) - L\| \quad (88)$$

### 1.9.1. Ejemplo de programación por mínimos cuadrados secuenciales en Python

Para ilustrar el uso del método de minimización de programación por mínimos cuadrados secuenciales (SLSQP por sus siglas en inglés) en Python, se presenta el siguiente ejemplo.

Se tiene que minimizar la función:

$$\min x_1 x_4 (x_1 + x_2 + x_3) + x_3 \quad (89)$$

Sujeto a las condiciones:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 \leq 40 \quad (90)$$

$$x_1 x_2 x_3 x_4 \geq 25 \quad (91)$$

El rango de valores que pueden tomar las variables está delimito por:



$$1 \leq x_1, x_2, x_3, x_4 \leq 5 \quad (92)$$

Las condiciones iniciales son:

$$x_0 = (1,5,5,1) \quad (93)$$

Para programar la solución a este problema de minimización, se tendría que definir primero la función objetivo (89), luego se definen las constantes de restricción de acuerdo con las expresiones (90) y (91) siguiendo una estructura de programación funcional. Finalmente se declararían las condiciones iniciales de acuerdo con (93) con una lista y las fronteras en donde se busca la solución según la expresión (92) mediante una tupla y se implementaría la sintaxis de la función minimize() especificando el uso del método SLSQP. La estructura del código para este ejemplo se encuentra en el Anexo 6.9:

El resultado de la minimización para los valores de  $x_1, x_2, x_3, x_4$  está dado por las respectivas posiciones de la siguiente lista calculada (ver Figura 39):

```
[0.75450888 4.63936833 3.7885695 1.88513102]
***Repl Closed***
```

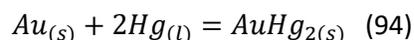
Figura 39 Resultado del ejemplo del uso del método SLSQP en Python

Por lo tanto, la solución para este problema de minimización está dado por;  $x_1=0.7545$ ,  $x_2=4.6393$ ,  $x_3=3.7885$  y  $x_4= 1.8851$  según las condiciones propuestas para este ejemplo.

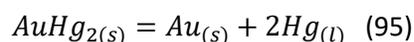


## 2. Metodología

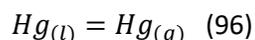
Durante los procesos de recuperación de oro por mercurio; el mineral es triturado, molido y concentrado. En estas etapas se suele ingresar mercurio líquido. La combinación de mercurio y mineral genera una pulpa, en donde la superficie de las partículas de oro está humedecida por mercurio y éste se difunde en el interior de las partículas de oro produciendo una amalgama, este proceso se describe en la siguiente reacción:



Para separar al mercurio del oro, se debe elevar la temperatura de la amalgama, es decir, se debe oxidar el mercurio a tal punto que  $AuHg_{2(s)}$  se disocie para liberar el oro.

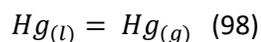
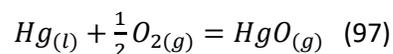


El problema de elevar la temperatura del mercurio es que éste se volatiliza, pasando de mercurio líquido a mercurio gaseoso.

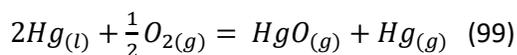


En este estudio se proponen dos sistemas para evaluar la formación de mercurio en forma gaseosa en función de su temperatura:

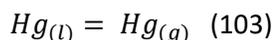
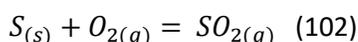
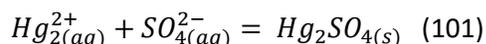
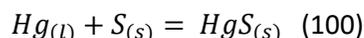
1. Sistema 1: compuesto por las especies  $Hg_{(l)}$ ,  $O_{2(g)}$ ,  $HgO_{(g)}$  y  $Hg_{(g)}$  y las reacciones de formación de las especies son:



En el caso del sistema 1, éste se puede expresar mediante la siguiente reacción global:



2. Sistema 2: compuesto por las especies  $HgS_{(s)}$ ,  $Hg_2SO_{4(s)}$ ,  $Hg_{(s)}$ ,  $SO_{2(g)}$ ,  $Hg_{(g)}$ ,  $HgS_{(g)}$ ,  $O_{2(g)}$  y las reacciones de formación para las especies que lo conforma serían:



El sistema 1 representa los compuestos comunes que pueden estar presentes en los procesos de recuperación de oro y tiene por objetivo evaluar la formación de mercurio gaseoso, mientras que el sistema 2 compara otras especies de mercurio para buscar una alternativa para el mercurio en forma líquida.

En ambos casos, se necesitó una base de datos para calcular, en primera instancia, las respectivas variaciones de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura.

Los parámetros A, B, C, D (valores termodinámicos propios de una sustancia a una determinada presión y temperatura) y sus rangos de temperatura para el sistema 1 están especificados en la Tabla 10:

Tabla 10 Parámetros termodinámicos para el sistema 1 (HCS Chemistry, 2006)

Especie	H (kJ/mol)	S (J/mol*K)	A (J/mol*K)	B (J/mol*K)	C (J/mol*K)	D (J/mol*K)	T1 (K)	T2 (K)
Hg(l)	0.000	75.900	28.964	-7.787	0.596	7.466	298.150	700.000
	0.000	0.000	24.864	3.342	0.560	-0.054	700.000	2000.000
	0.000	205.149	29.780	-6.177	-0.021	15.997	100.000	298.150
O2(g)	0.000	0.000	22.060	20.887	1.621	-8.207	298.150	700.000
	0.000	0.000	29.793	7.910	-6.194	-2.204	700.000	1200.000
	0.000	0.000	34.859	1.312	-14.140	0.163	1200.000	2500.000
HgO(g)	41.840	239.049	36.279	1.146	-3.322	0.000	298.150	2000.000
Hg(g)	61.380	174.969	20.886	-0.100	-0.078	0.021	298.150	5400.000

Los parámetros A, B, C, D y sus rangos de temperatura para el sistema 2 están especificados por la Tabla 11:



Tabla 11 Parámetros termodinámicos para el sistema 2 (HCS Chemistry, 2006)

Especie	H (kJ/mol)	S (J/mol*K)	A (J/mol*K)	B (J/mol*K)	C (J/mol*K)	D (J/mol*K)	T1 (K)	T2 (K)
HgS(s)	-59.000	85.340	43.857	20.243	-1.218	-0.013	298.150	618.000
	2.000	3.236	54.000	0.000	0.000	0.000	618.000	1093.000
Hg2SO4(s)	-743.090	200.700	73.680	227.108	-1.577	-81.965	298.150	1100.000
	0.000	76.028	27.734	-23.893	-0.231	122.468	100.000	234.290
Hg(s)	2.095	9.797	31.645	-16.969	-0.041	16.142	234.290	500.000
	0.000	0.000	26.458	-2.376	2.134	4.205	500.000	800.000
	0.000	0.000	25.075	3.135	-0.009	0.001	800.000	2000.000
Hg(g)	61.380	174.969	20.886	-0.100	-0.078	0.021	298.150	5400.000
SO2(g)	-296.813	248.220	29.134	37.222	0.058	-2.885	50.000	500.000
	0.000	0.000	54.779	3.350	-24.745	-0.241	500.000	5000.000
HgS(g)	-296.813	248.220	29.134	37.222	0.058	-2.885	50.000	500.000
	0.000	0.000	54.779	3.350	-24.745	-0.241	500.000	5000.000
	0.000	205.149	29.780	-6.177	-0.021	15.997	100.000	298.150
O2(g)	0.000	0.000	22.060	20.887	1.621	-8.207	298.150	700.000
	0.000	0.000	29.793	7.910	-6.194	-2.204	700.000	1200.000
	0.000	0.000	34.859	1.312	-14.140	0.163	1200.000	2500.000

El valor de la variación de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura está determinado por la Ecuación (52). Para ello se empieza calculado los valores J para cada especie según la temperatura que se esté considerando como lo indica la Ecuación (47). Calculados los valores de J, se calculan los valores  $\Delta H_T^0$  para cada especie según la temperatura en la que se esté calculando como lo expresa la Ecuación (51).

Los valores calculados con la Ecuación (52) serían los valores de la variación de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura de forma normalizada (es decir divididos entre la constante universal de los gases y la temperatura a la que se esté calculando). Para dejarlos en su forma estándar o no normalizada, se tendrían que multiplicar por R y T (constante de los gases y temperatura, respectivamente). Los resultados de los cálculos para las variaciones de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para las especies de cada sistema, considerando un paso de 10 K, se presentan en los Anexos 6.10 y 6.11. Estos valores acusan la posibilidad de que estas especies se formen o no en función de su temperatura, es decir la variación de la energía libre de Gibbs, mientras más negativo sea el valor de la especie en función de su temperatura, mayor será la espontaneidad de la especie. En las Figuras 40 y 41 se pueden observar el comportamiento las especies evaluadas en función de su temperatura.

Se eligió el uso del lenguaje de programación Python debido a su gran versatilidad para hacer cálculos de cómputo científico, sintaxis sencilla, su naturaleza de código abierto (no hay que pagar una licencia



Roberto Elías Mijares Silva

para usarlo y por lo tanto cualquier persona puede replicar estos cálculos sin la necesidad de invertir alguna cantidad de dinero en su uso) y capacidad para poder operar volúmenes considerables de datos.

Los códigos en donde se programaron las Figuras 40 y 41 se encuentran en los Anexos 6.12 y 6.13 respectivamente.

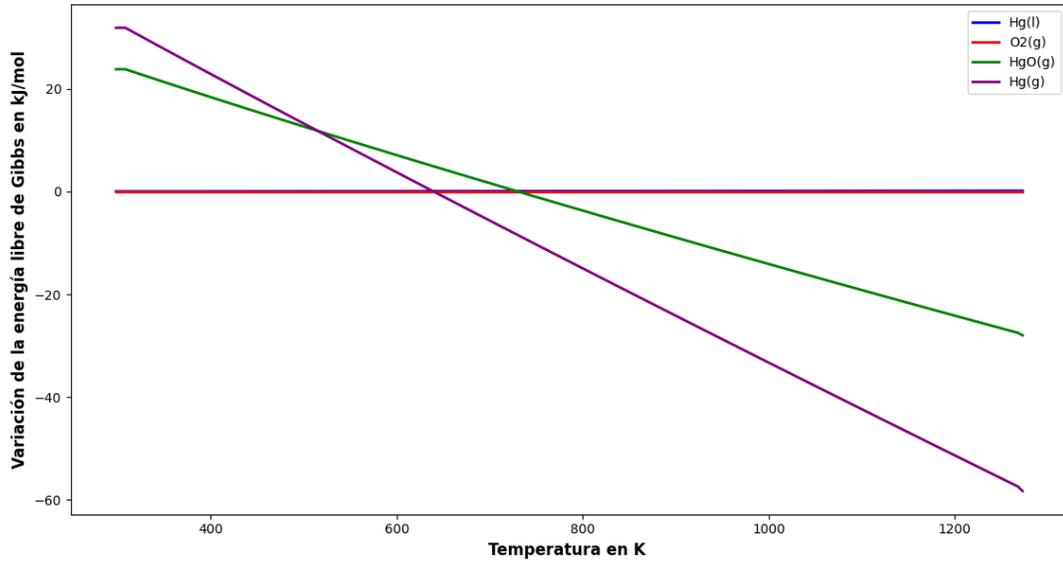


Figura 40 Valores de las variaciones de la energía libre Gibbs en fusión de la temperatura para el sistema 1

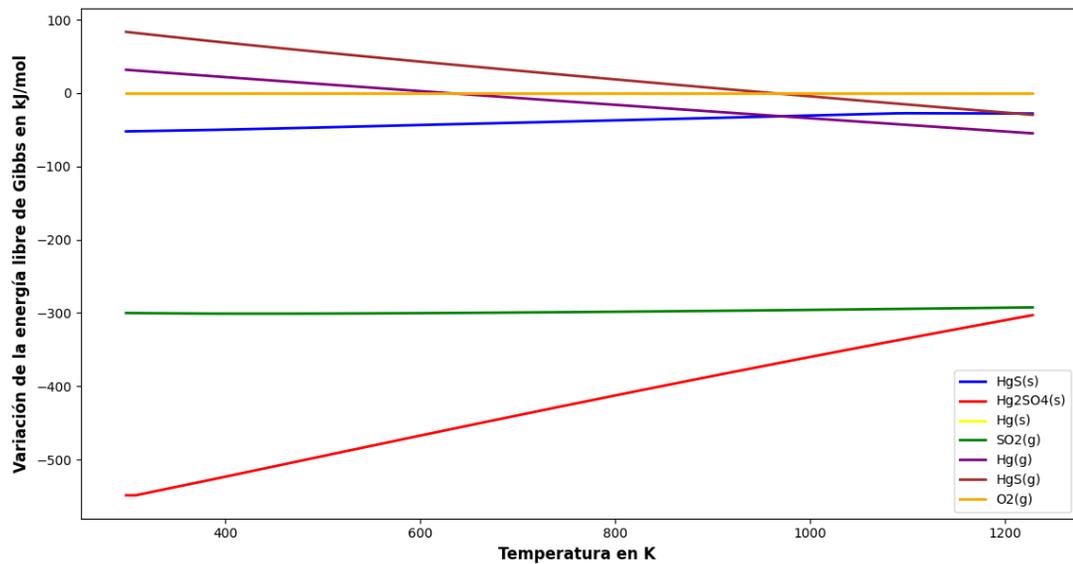


Figura 41 Valores de las variaciones de la energía libre Gibbs en función de la temperatura para el sistema 2

Con los datos de las Tablas de los Anexos 6.10 y 6.11 se puede empezar a calcular el equilibrio para cada sistema a una cierta temperatura, sin embargo, como en este estudio se plantea estudiar la



formación del mercurio gaseoso dependiendo su temperatura, es necesario evaluar el equilibrio químico de cada sistema en un rango de temperaturas. Para ello se propone que este rango de temperaturas sea de 25 °C (298.15 K) hasta 1000 °C (1273.15 K), con paso de 10 K. El método de la minimización de la energía libre de Gibbs ofrece la posibilidad de poder calcular equilibrios químicos de una forma numérica, es decir, sin la necesidad de usar ecuaciones estequiométricas, por ende, para programar estos cálculos se hace uso de la formulación no estequiométrica del equilibrio.

Para usar este método se recurre a la Ecuación (58), esta ecuación requiere de condiciones iniciales (es decir que se proponga una primera composición para las especies involucradas en los respectivos sistemas), una temperatura, la constante universal de los gases y la fracción molar del sistema en cuestión.

Luego se necesita cumplir la condición de igualdad dada por la Ecuación (62) en donde A representa el número de átomos de cada especie que hay en el sistema (que puede ser expresado en forma matricial), n es la matriz que representa el número de moles de cada especie en el sistema y b es matriz que representa el número de átomos que ingresan al sistema según se especifique. Para el sistema 1, se propuso que ingresan 100 mol de  $Hg_{(l)}$  y 2.5 mol de  $O_{2(g)}$ , mientras que para el sistema 2 se propuso que ingresan 1 kmol de  $HgS_{(s)}$  y 0.2625 kmol de  $O_{2(g)}$ .

Como observa en las Tablas de los Anexos 6.10 y 6.11, el número de datos es considerable, adicionando que se debe iterar en el rango de temperaturas propuesto. Por ello resulta conveniente programar estos cálculos de equilibrio químico a diferentes temperaturas, los cuales permitirán apreciar la formación del mercurio gaseoso en función de su temperatura.

Para realizar los códigos de los sistemas 1 y 2, se usaron los paradigmas de programación estructurada y funcional principalmente (un paradigma de la programación es una forma o estilo de para realizar un código). En el caso del paradigma de programación funcional, se van declarando diferentes funciones (líneas de código que reciben ciertos parámetros para realizar un conjunto finito de operaciones) que serán recurridas en algunas partes del código, permitiendo ahorrar líneas de código y haciéndolo más fácil de entender. Por otro lado, en el paradigma de la programación estructurada, se caracteriza porque los diferentes objetos del código se van programando de una forma secuencial, éste último se usó principalmente para la declaración de variables, listas, tuplas y diccionarios dentro de los respectivos códigos.

El método de minimización de la energía libre de Gibbs busca encontrar la composición en equilibrio de las especies de un sistema cuando éste alcanza la mínima energía libre de Gibbs, por lo tanto, en términos sencillos se puede decir que es, en cierta medida, un problema de optimización (minimización). Python ofrece dentro de la biblioteca SciPy, herramientas para realizar cálculos de optimización de una forma sencilla. Dentro de este estudio se consideró el uso del método de programación por mínimos cuadrados secuenciales, el cual hace uso de los multiplicadores de Lagrange para encontrar el valor mínimo de una función de varias variables, en este caso de la energía libre de Gibbs y, por ende, las composiciones en equilibrio de cada especie que conforma a los respectivos sistemas a diferentes temperaturas. Los códigos para los sistemas 1 y 2 se pueden apreciar en los Anexos 6.14 y 6.15 respectivamente.



La estructura de los códigos para los sistemas 1 y 2 está compuesta de siguiente manera:

- Se importan las bibliotecas que se usarán: Pandas (para leer las bases de datos en DataFrames), NumPy (para crear matrices, operaciones matriciales, hacer sumatorias y logaritmos naturales) y SciPy (para hacer minimizaciones mediante el método de programación por mínimos cuadrados).
- Se leen los valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs calculados a partir de las Tablas 10 y 11, mediante pandas.
- Se establecen las constantes de los gases y, mediante pandas, el rango de temperaturas al cual se realizarán los cálculos.
- En una lista, se declaran los valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs, los cuales se irán almacenando en dicha lista.
- Debido a que se requiere que el programa realiza un conjunto de operaciones repetitivas, se hace uso de bucles. En Python existen dos tipos de bucle; los definidos (en donde se usa el ciclo for) y los indefinidos (en donde se usa el ciclo while). Como se requiere que se realicen una serie de operaciones para el rango de temperaturas establecido, entonces se busca un bucle definido. Éste se programa mediante el ciclo for, y se le indica que vaya almacenando los datos de la DataFrame en la lista previamente creada.
- Mediante NumPy, se convierte la lista en donde se almacenaron los valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs en una matriz.
- Después de que se han cargado los datos de la DataFrame, se crean listas que irán almacenando las composiciones (en moles) de cada sustancia según la temperatura a la que se esté calculando.
- Mediante un ciclo for que calcule las composiciones de cada especie en el rango de temperaturas propuesto, se programa una función que realice los cálculos de la Ecuación (58). Esta función será usada para el cálculo de minimización.
- Con la función de minimización declarada, se establecen las condiciones de equilibrio y balance de masas de acuerdo con las Ecuaciones (62) y (67). Para la matriz A, mediante NumPy, se va declarando el número de átomos de cada elemento que tenga cada especie química, en donde cada fila de la matriz representa a una especie química en concreto y cada columna el número de átomos de un determinado elemento químico que éste especie tenga. En el caso de la matriz b, de manera similar a la matriz A, se usa NumPy para declarar el número de átomos de las especies en donde se ingresará cierto número de moles.
- Las Ecuación (62) establece que el producto matricial entre la matriz A y la matriz que contenga a las composiciones calculadas debe ser igual a la matriz b. Como el método de minimización de programación por mínimos cuadrados secuenciales requiere que se le indiquen dos restricciones según la ecuación (67), se establece el caso en donde se cumple la igualdad (condición o restricción de igualdad). Esta restricción se declara en una función que reste el producto matricial de A y la matriz con las composiciones calculadas menos la matriz b. Si se cumple esta condición entonces el resultado es cero y, por lo tanto, se cumple la restricción de igualdad. Por otro lado, si no se cumple, entonces el programa no lee esta función y pasa a la restricción de desigualdad declarada en otra función diferente.

- Como se tienen dos funciones de restricciones, una para cuando se cumplen las condiciones de las Ecuaciones (62) y (67) y otra cuando estas restricciones no se cumplen, se declara una tupla que almacene dos diccionarios que indiquen estas condiciones y puedan ser leídas en la función minimize().
- Se declaran los valores iniciales para empezar la minimización en una lista, los cuales deben de ser propuestos. En este estudio se optó por usar los valores estándares de 0.1 para cada especie. Es importante mencionar que la longitud o número de elementos que conforman la lista debe ser igual a la longitud de las listas anteriores.
- Se declara la función minimize(), en donde se le especifica la función a minimizar, el método a usar y las restricciones de igualdad.
- Los valores calculados por cada iteración se almacenan en listas que guarden las composiciones según cada elemento y se repite el ciclo for hasta terminar con el rango de temperaturas propuesto.
- Finalmente, mediante matplotlib, se grafican las composiciones calculadas de cada especie en el rango de temperaturas propuesto.

En la Figura 42 se puede observar de manera esquematizada el diagrama de flujo para los códigos de los sistemas 1 y 2.

Finalmente se presenta la estabilidad del sistema 1 y 2 a temperatura ambiente con ayuda de los diagramas Eh-pH elaborados con el software Medusa Chemistry® (Puigdomenech 2004).



Figura 42 Diagrama de flujo para los códigos de los sistemas 1 y 2



### 3. Resultados

Para el sistema 1, se evalúa la estabilidad del mercurio con respecto a la temperatura (Figura 43) a presión atmosférica, donde a una temperatura mayor que 481 K (207 °C) el mercurio inicia el proceso de volatilización formando el óxido de mercurio gaseoso y por encima de 638 K (364 °C) se observa la presencia de mercurio gaseoso.

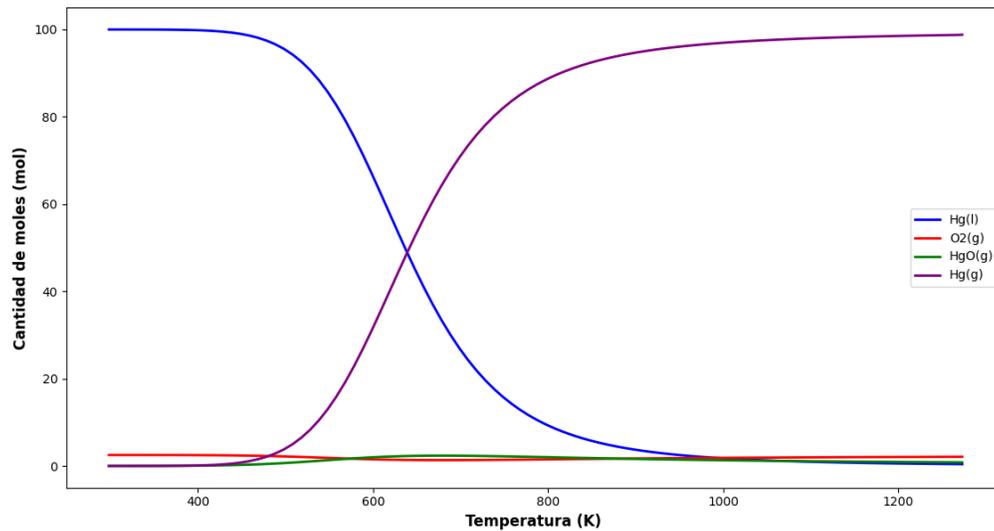


Figura 43 Diagrama de estabilidad para el sistema  $Hg(l)$ ,  $O_2(g)$ ,  $HgO(g)$  y  $Hg(g)$

En el sistema 2, se evalúa la estabilidad de sulfuro de mercurio con respecto a la temperatura, donde se muestra el efecto de la temperatura sobre el mercurio en forma sólida, donde el  $HgS$  tiene un rango de estabilidad mucho mayor (hasta 927.4 K, 654 °C) en relación con el mercurio (626.8 K, 353 °C). Es importante señalar que una parte del mercurio se puede disociar en forma de mercurio gaseoso o en forma de sulfuro; a una temperatura mayor que se volatiliza en forma gaseosa. Ambientalmente el mercurio en fase gaseosa es el que puede llegar a causar mayores problemas al entorno, el 95% del mercurio gaseoso puede ser absorbido en el tracto gastro intestinal y el 80- 85% puede llegar a ser absorbido en los pulmones del ser humano si está presente en este tipo de procesos.

Con base la Figura 44 es posible proponer una alternativa desde el punto de vista termodinámico para la estabilización del mercurio remanente en los sistemas de producción o lo que se liberan del proceso mediante la formación de sulfuro de mercurio el cual es más estable con respecto a la temperatura.

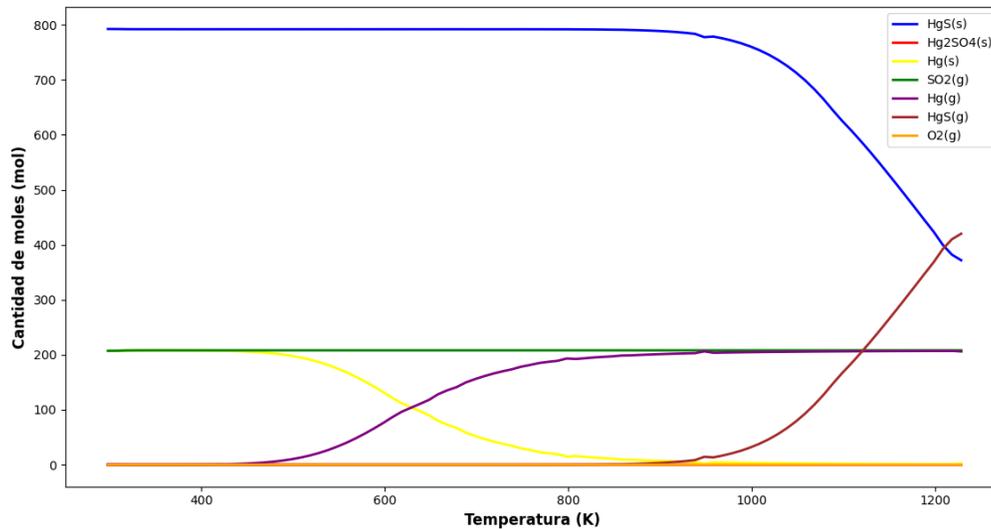


Figura 44 Diagrama de estabilidad para las especies  $HgS(s)$ ,  $Hg_2SO_4(s)$ ,  $Hg(s)$ ,  $SO_2(g)$ ,  $Hg(g)$ ,  $HgS(g)$  y  $O_2(g)$

Los resultados de los diagramas para el Hg y HgS, sistemas 1 y 2 respectivamente, muestran que el comportamiento del mercurio a diferentes temperaturas tiene los siguientes rangos de estabilidad:

$T > 626.8 \text{ K} (353 \text{ }^\circ\text{C})$  se forma  $Hg(g)$

$T < 626.8 \text{ K} (353 \text{ }^\circ\text{C})$  es estable  $Hg(l)$

$T > 480.15 \text{ K} (207 \text{ }^\circ\text{C})$  se forma  $HgO(g)$

$T > 927.4 \text{ K} (654 \text{ }^\circ\text{C})$  se forma  $HgS(g)$

$T < 927.4 \text{ K} (654 \text{ }^\circ\text{C})$  es estable  $HgS(s)$

Por lo tanto, es posible evaluar la formación y estabilidad de las especies de mercurio involucradas en los procesos de recuperación de oro en la pequeña minería, en función de su temperatura con base a las condiciones presentadas. Lo que permite proponer el uso de sulfuro de mercurio en lugar de mercurio metálico, debido a que el sulfuro de mercurio tiene un mayor rango de estabilidad termodinámica.

Con la finalidad de evaluar el efecto de la presión se decidió hacer los cálculos para evaluar la estabilidad del sistema propuesto.

### 3.1. Efecto de la presión

Para que el proceso ocurra debe de mantener en presiones positivas. Realmente los cambios de presión no afectan de forma significativa a las especies de la Ecuación (96), sin embargo, el equilibrio que alcanzan las especies restantes del sistema 1 varía no varía de forma significativa (ver Figuras 45 a 47).

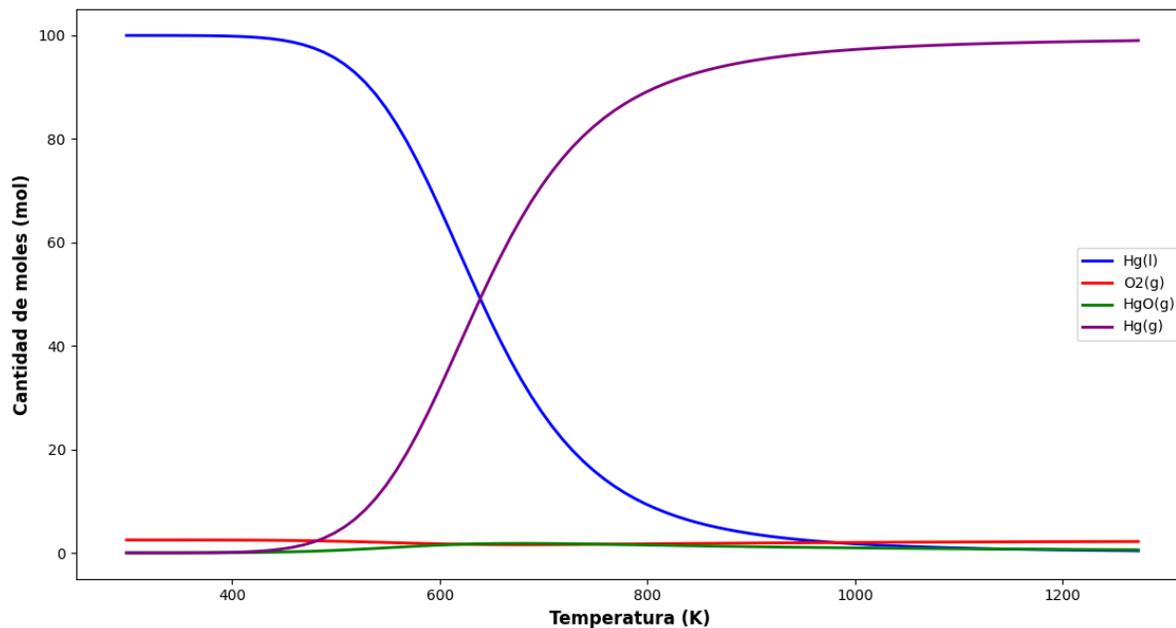


Figura 45 Cambio de presión del sistema 1 a 0.5 ATM

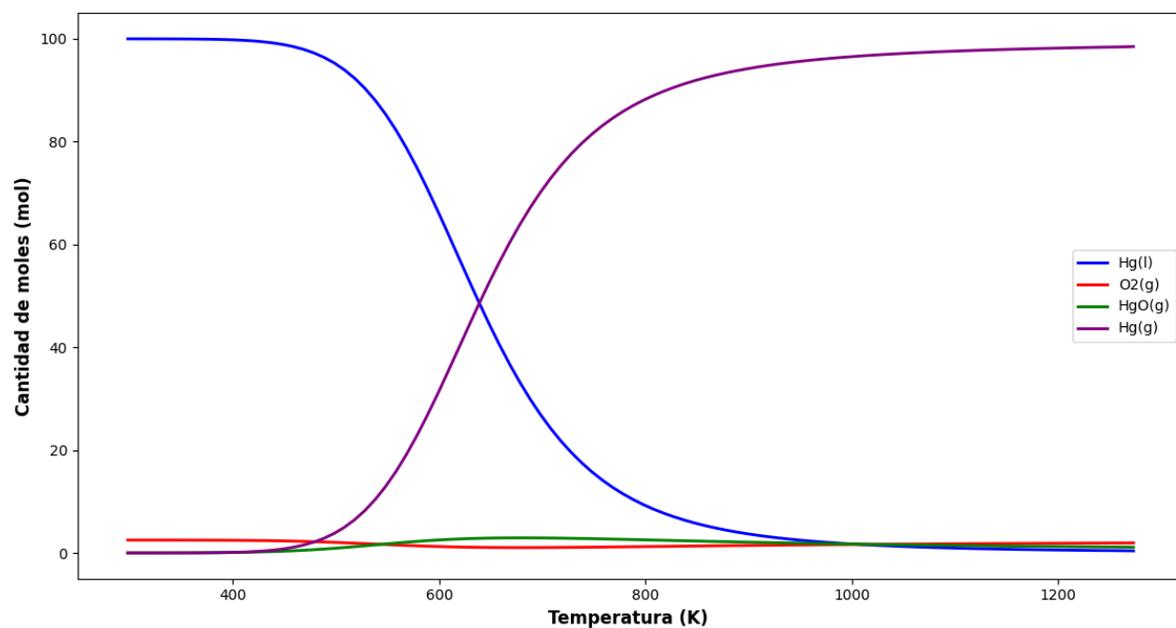


Figura 46 Cambio de presión del sistema 1 a 2 ATM

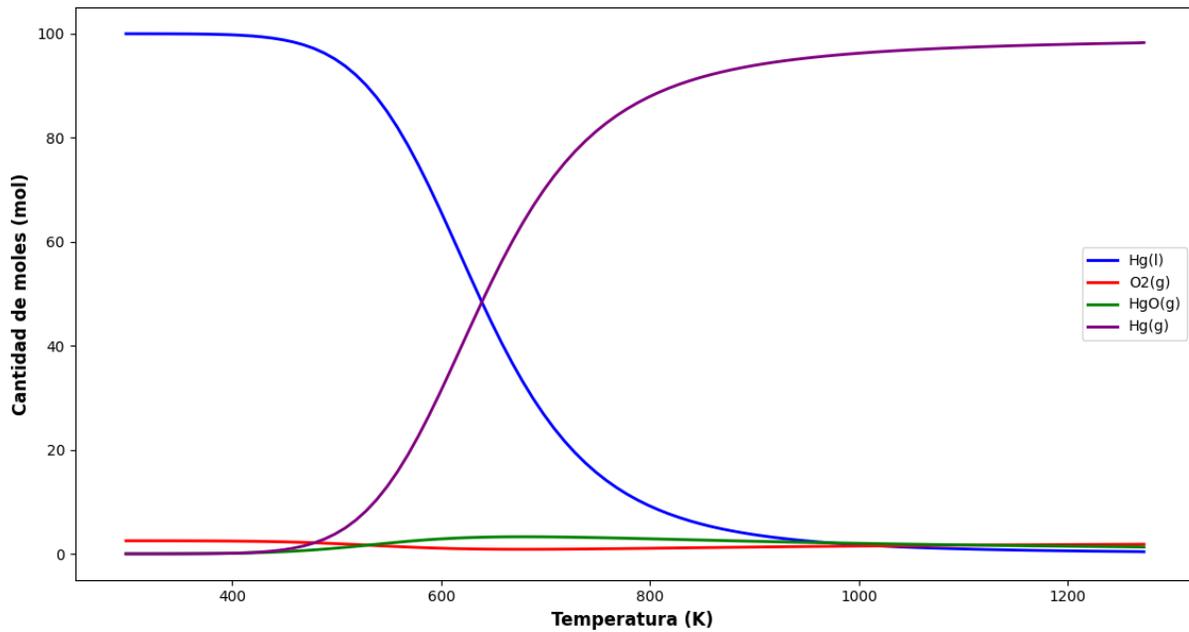


Figura 47 Cambio de presión del sistema 1 a 3 ATM

Para el sistema 2, en las Figuras 48 y 49 se aumentó la presión para el sistema 2. Comparándolas con la Figura 44, es posible concluir que desde el punto de vista termodinámico y bajo las condiciones propuestas, la presión no es una variable crítica dentro de estos sistemas.

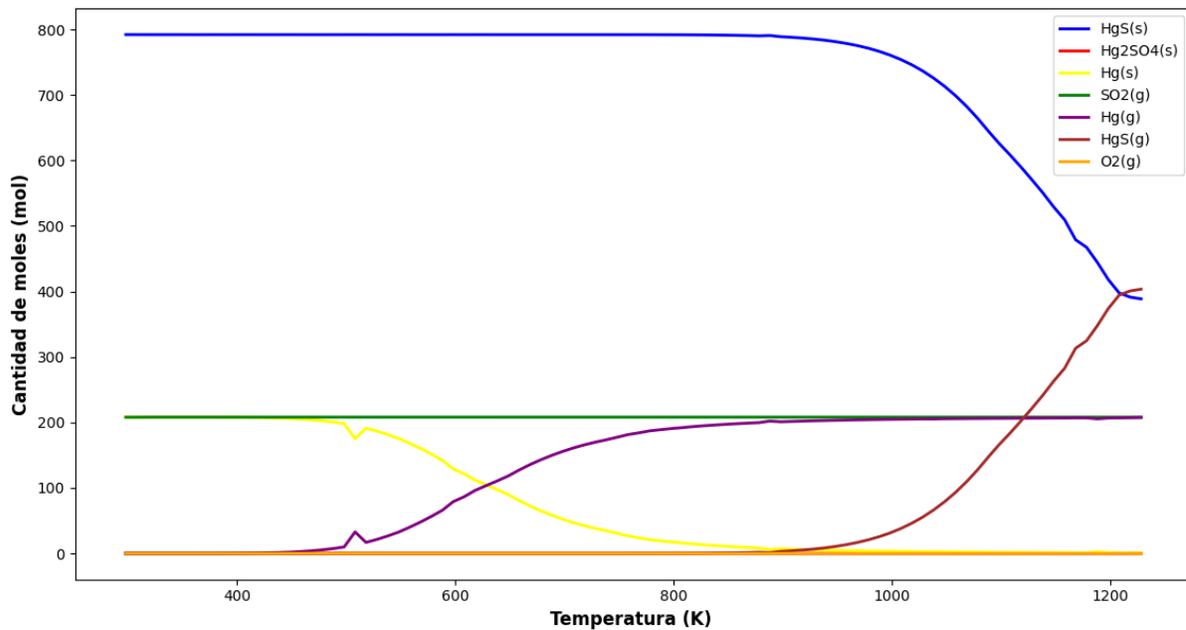


Figura 48 Cambio de presión para el sistema 2 a 0.5 ATM

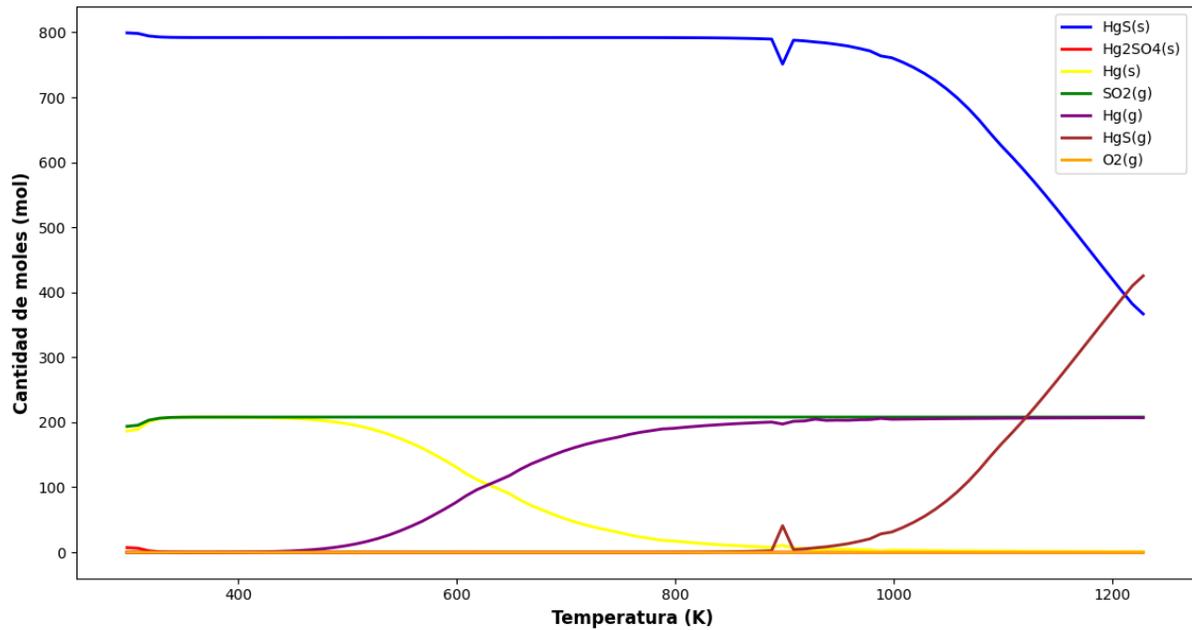


Figura 49 Cambio de presión del sistema 2 a 3 ATM

### 3.2. Efecto de la concentración de oxígeno.

Uno de los principales factores que afecta a ambos sistemas es la concentración de oxígeno. Por lo tanto, se hicieron pruebas disminuyendo y aumentando el oxígeno. Para el sistema 1 se probó variando la concentración de oxígeno de 2.5 a 50 mol (ver Figuras 50 a 52) mostrando que la concentración de oxígeno no afecta propiamente el cambio de mercurio líquido a gaseoso. Los cambios significativos se encuentran en la formación óxido de mercurio, debido a que mayor concentración de oxígeno implicará un ligero aumento en la concentración de óxido de mercurio.

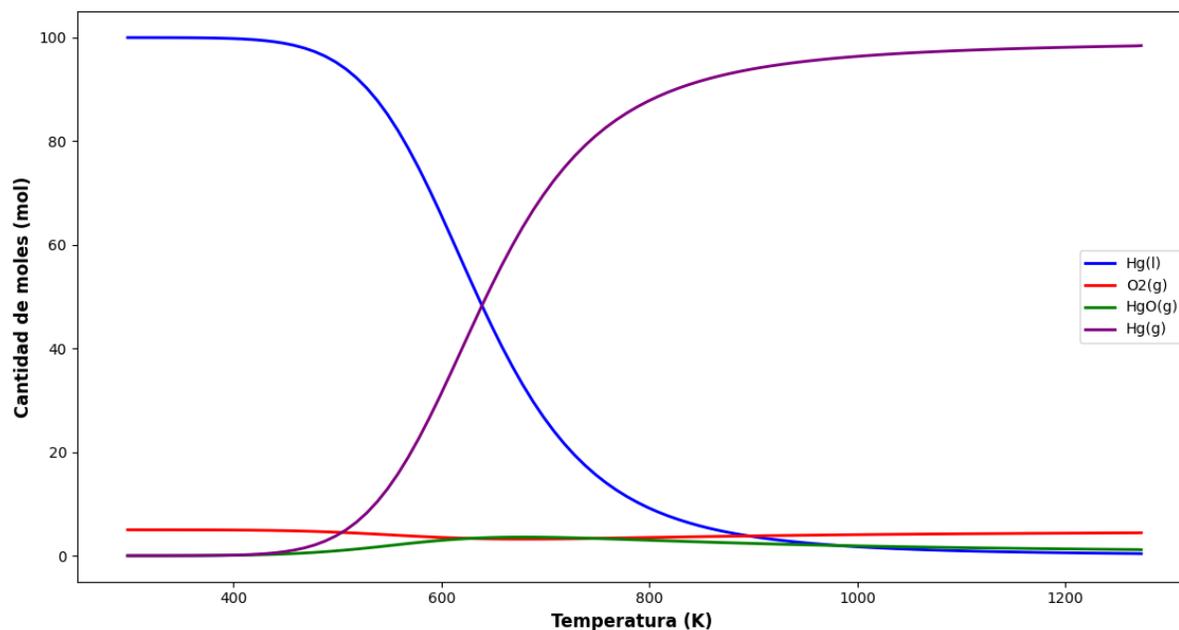


Figura 50 Variación de oxígeno a 10 mol para el sistema 1

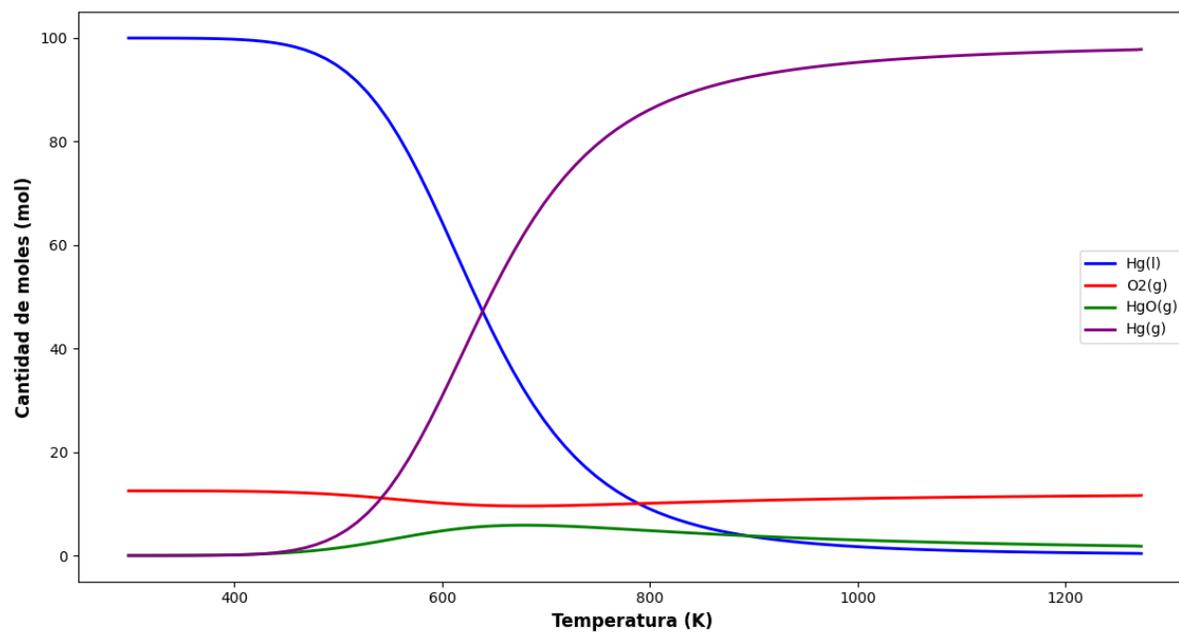


Figura 51 Variación de oxígeno a 25 mol para el sistema 1

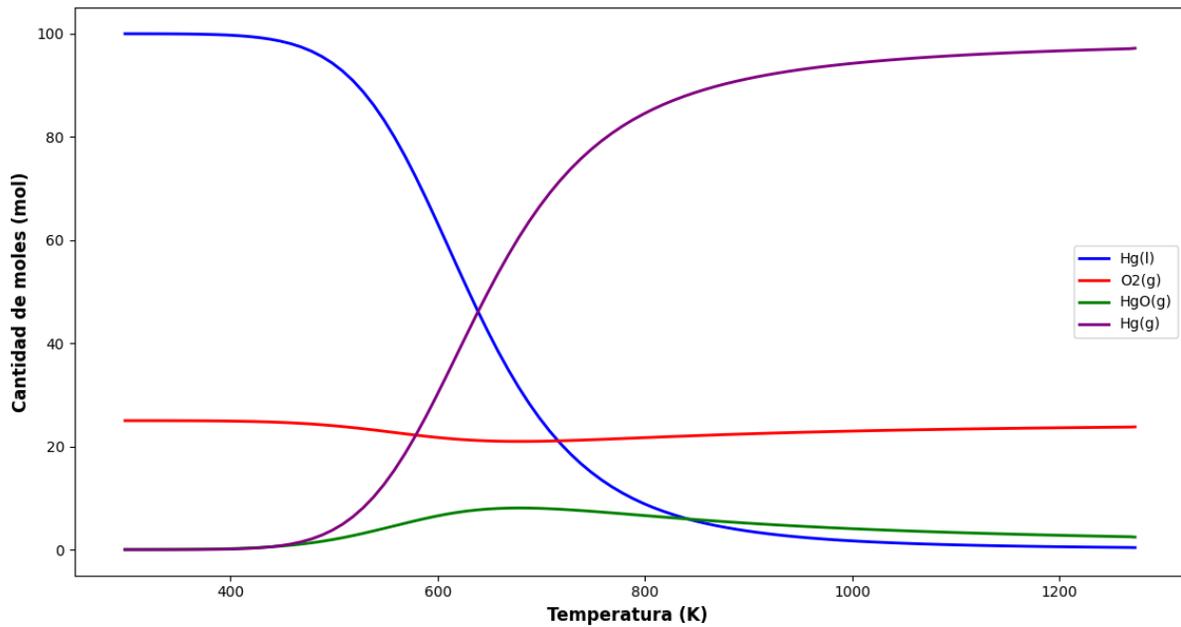


Figura 52 Variación de oxígeno a 50 mol para el sistema 1

Para el sistema 2, se probó primero reduciendo concentración de oxígeno al 20% y al 50%. De los diagramas de las Figuras 53 y 54, se puede concluir a mayor concentración de oxígeno, aumentará la concentración de dióxido de azufre y mercurio tanto en fase sólida como gaseosa. Sin embargo, de acuerdo con los diagramas bajo las condiciones propuestas, no hay variaciones relevantes para la volatilización de sulfuro de mercurio.

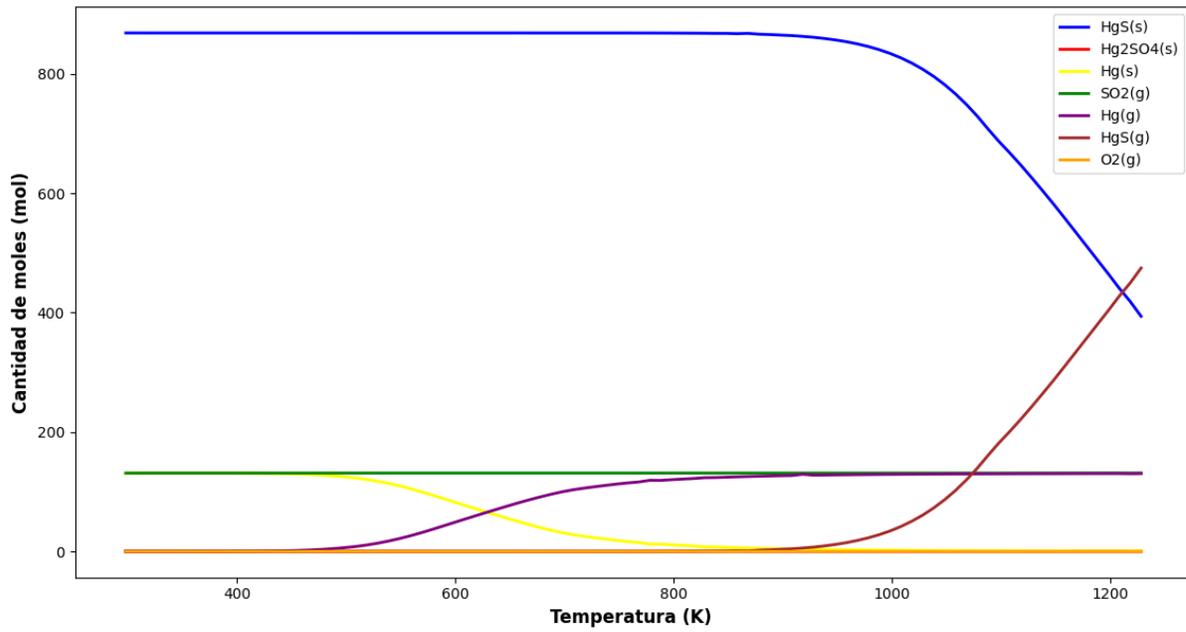


Figura 53 Reducción de oxígeno al 50% para el sistema 2

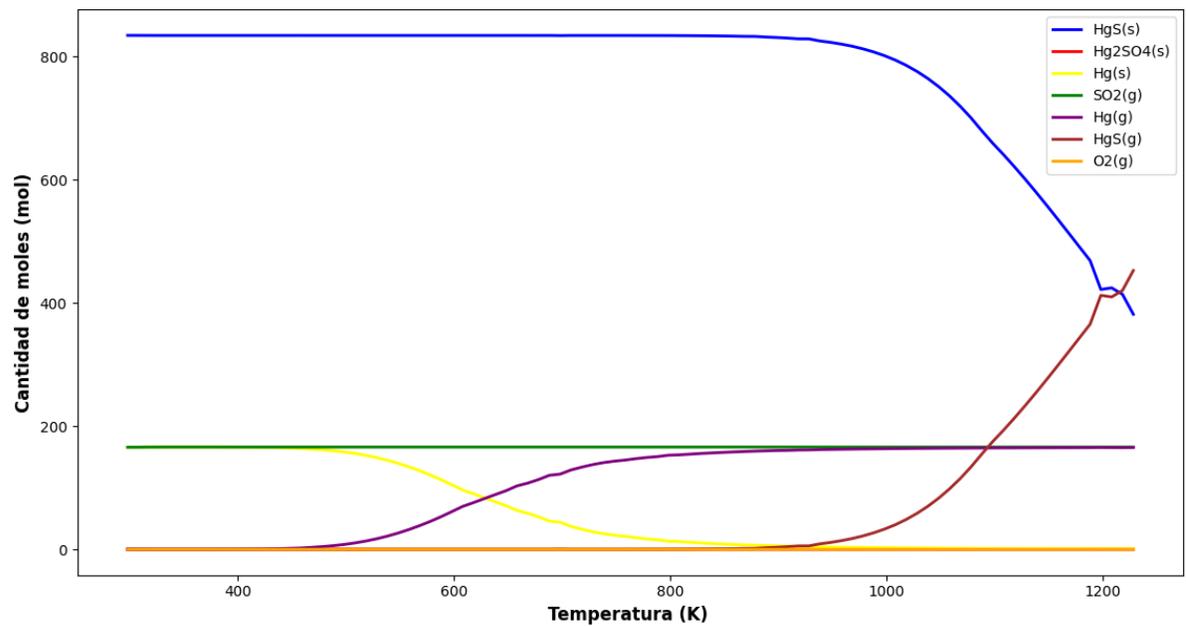


Figura 54 Reducción de oxígeno del 20% para el sistema 2

### 3.3. Estabilidad y formación del HgS



Roberto Elías Mijares Silva

Para la formación de los complejos con el mercurio se realizaron los diagramas de Pourbaix de los sistemas mediante el software MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms). Estos diagramas son una representación gráfica en dos dimensiones para estudiar termodinámicamente la predicción de los estados más estables de un metal, sus productos de oxidación y iones asociados en una solución acuosa. El eje de las abscisas es representado por el pH mientras que el eje de las ordenadas se refiere al potencial electroquímico (Eh vs pH).

Para mantener al mercurio en forma líquida se debe evitar la zona de corrosión (donde se forman los complejos) a valores de pH muy ácidos (menor a 4.3). Se debe evitar la formación de los complejos de mercurio  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Hg}_2^{2+}$  en solución acuosa y trabajar a valores de pH mayores de 4.3 respectivamente (ver Figura 55).

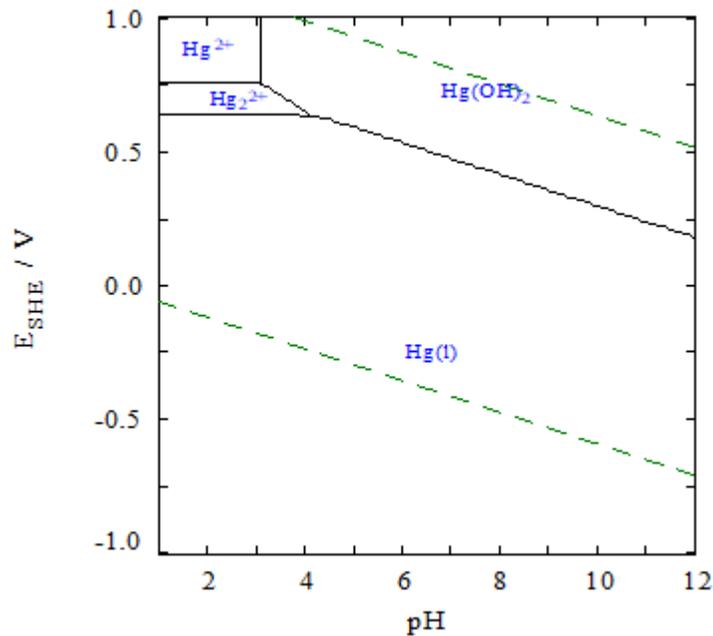


Figura 55 Formación de complejos de mercurio a partir de mercurio metálico (Puigdomenech 2004).

Para evaluar la estabilidad de sulfuro de mercurio en medio acuoso, éste es estable en todo el rango de pH analizado, sin embargo, se debe tener especial cuidado en el control del potencial del sistema y evitar a oxidación del complejo a  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Hg}_2^{2+}$  (ver Figura 56).

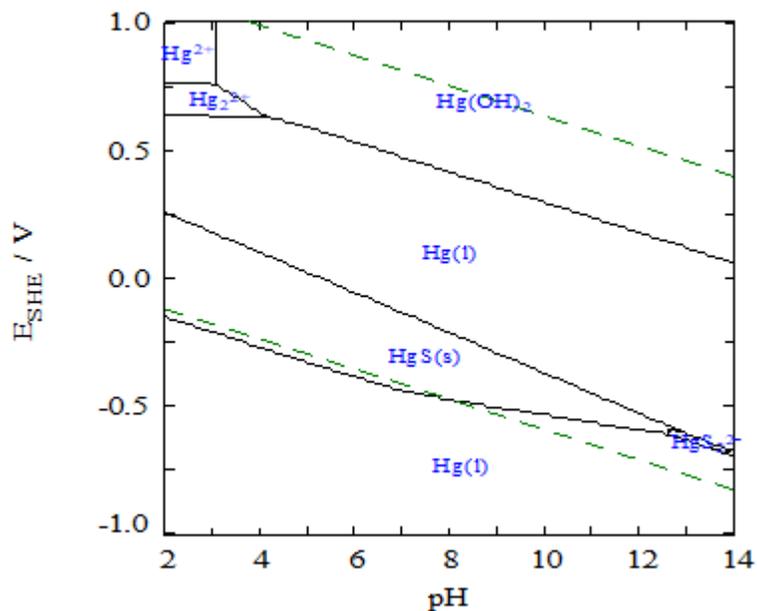


Figura 56 Formación de complejos de mercurio a partir de mercurio metálico y sulfuro de mercurio (Puigdomenech 2004).



## 4. Conclusiones y recomendaciones

El uso de mercurio líquido en la recuperación de oro en estos procesos es común, sin embargo, como se observa en los diagramas, su grado de estabilidad química en función de la temperatura presenta riesgos al momento que no deben pasar por alto. Con base a este estudio, es posible decir que una alternativa para reducir el uso del mercurio líquido en los procesos de recuperación de oro sería la forma de sulfuro de mercurio ya que como lo muestran los diagramas permite una mayor estabilidad desde el punto de vista termodinámico, en función a los diagramas calculados.

De acuerdo con la UNEP, las principales emisiones de mercurio de origen antropogénico provienen de las actividades relacionadas con la minería. El mercurio en forma gaseosa puede ingresar a la atmósfera y luego puede precipitar en ríos o mares, si las concentraciones de mercurio sobrepasan los niveles de concentración permitidas el consumo de agua y animales con altos niveles de mercurio puede ser nocivo para la salud humana corriendo el riesgo de intoxicación por mercurio.

El problema del mercurio en la pequeña minería es un tanto complejo, por ende, su solución requiere otras medidas más allá de análisis y estudios de carácter científico. No se puede comentar simplemente a los mineros que realizan estas actividades que dejen de usar mercurio porque es dañino para ellos y su ambiente. Normalmente, como lo muestran las estadísticas, son sectores vulnerables que tienen que buscar formas alternativas para poder obtener sus necesidades básicas.

Existen algunas organizaciones como el programa mundial de modalidades de asociación sobre el mercurio, que pertenece al Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), que busca la proteger la salud humana y el medio ambiente de la liberación de mercurio y sus compuestos. Otra iniciativa de la Organización de las Naciones Unidas es el Proyecto Mundial del Mercurio, la cual es una iniciativa que busca demostrar que es posible adoptar buenas prácticas en la minería a pequeña escala e implementar estrategias de reducción de los desechos de mercurio y medidas de prevención de la contaminación de este elemento.

Casos de éxito de esta iniciativa se han dado en Brasil, República Democrática Popular Lao, Indonesia, Sudán, Tanzania y Zimbawe. En las zonas de estos países donde se practican estos procesos artesanales, se han sumado esfuerzos en programas de creación de capacidad para superar los problemas que impiden la adopción de tecnologías más limpias. Estos programas de la ONU cuentan con unidades de capacitación móviles que tienen la capacidad de llegar a zonas rurales y atender a las comunidades.

Sin embargo, estos casos son apenas una fracción del conjunto total de comunidades que realizan procesos de recuperación de oro con mercurio. La implementación de una solución final requiere un amplísimo compromiso por parte de estas regiones

El problema del uso del mercurio en la pequeña minería tiene un nivel de complejidad tal que requiere diferentes puntos de vista para poder llegar a una solución óptima que por lo menos reduzca el consumo de mercurio en estos procesos. En este trabajo solo se ha mostrado el problema desde el



punto de vista de la estabilidad química en función de la temperatura, sin embargo, para tener un mejor enfoque sobre este problema desde el punto de vista químico, se proponen las siguientes medidas:

Estudiar la cinética química de los procesos: La termoquímica responde a la pregunta; desde el punto de vista termodinámico ¿qué tan factible es que una reacción ocurra o que una determinada especie alcance su estabilidad química a una cierta temperatura? Estas preguntas fueron respondidas en este trabajo para los procesos del uso del mercurio en la recuperación del oro en la pequeña minería. Sin embargo, para llegar a un estudio más amplio faltaría responder ¿a qué velocidad ocurren estas reacciones y cuánto tiempo tardarían en formarse estas especies, con base a ciertas condiciones?

Los códigos usados en este trabajo fueron elaborados en un lenguaje de programación muy popular, los paradigmas de programación usados son sencillos y fáciles de entender, sin embargo, Python es un lenguaje de programación multiparadigma y muchos usuarios usan los paradigmas de la programación orientada a objetos y la programación modular en este lenguaje. Una alternativa propuesta que se podría implementar para mejorar los códigos sería tratar de programar estos códigos mediante el uso de herramientas más complejas que permitan elaborar cálculos más elaborados y de mayor número de datos.

En cuestión del número de datos, si bien Python ofrece muchas ventajas, una de sus principales debilidades es la velocidad con la que ejecuta los programas. Al ser un lenguaje de alto nivel e interpretativo, las máquinas requieren mayor tiempo para poder leer el código y ejecutarlo. Si se desea aumentar el número de datos o iteraciones en los cálculos o llevar estos procesos a un nivel industrial, sería recomendable usar un lenguaje de programación que permita ejecutar los códigos más rápido. Lenguajes de programación como C, C++, C#, Java, entre otros, ofrecen la posibilidad de realizar la ejecución de programas de una forma más rápida que Python.



## 5. Referencias

- Annamalai, K., & Puri, I. (2001). *Advanced thermodynamics for engineering*. CRC Press.
- Bhashin, H. (2019). *Python Basics: A Self-Teaching Introduction*. Dulles, Virginia: Mercury Learning Information.
- Boles, M. (2008). *Thermodynamics: An Engineering Approach*. McGraw-Hill Higher Education.
- Bunney, K., Pleysier, R., & Breuer, P. (2010). *Selective elution of gold, silver, and mercury cyanide from activated carbon*. Minerals & Metallurgical Processing.
- Calla, D., Robles, R., & Mijares, R. (2021). Evaluación del mercurio como residuo peligroso en la pequeña minería. Análisis para su estabilización. *XXXIV Convención Internacional de Minería*, 529-533.
- Castro, J. (2011). *Informe sobre el mercado del mercurio en México*. Comisión para la Cooperación Ambiental.
- Clausius, R. (2018). *Über die bewegende Kraft der Wärme*. Wentworth Press.
- Fu, Z., Liu, G., & Guo, L. (2019). Sequential Quadratic Programming Method for Nonlinear Least Squares Estimation and Its Applications. *Mathematical Problems in Engineering*.
- Global Mercury Project. (2006). *Manual for Training Artisanal and Small Scale Gold Miners*. UNIDO.
- HCS Chemistry 6. (2006). *Equilibrium Module*.
- Huerta, D. (2021). *Estimación de las emisiones y liberaciones del mercurio al medio ambiente debidas a la minería de oro artesanal y pequeña escala en México*. Ciudad de México: Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
- INECC. (2021). *Determinación de la metodología y transporte de contaminantes en el aire en sitios con minería de oro artesanal y a pequeña escala en México*. Instituto Nacional de Ecología y Control Climático.
- Jiménez, R. (2013). *Impacto Ambiental del Hg Contenido en Residuos Mineros en una Zona Minera Abandonada en la Cercanía de Cedral, San Luis, Potosí (Tesis de Maestría en Ciencias)*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Khonde, R., Hedao, S., & Deshmukh, S. (2021). Prediction of product of gas composition from biomass gasification by the method of Gibbs free energy minimization. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 371-380.
- Kitchin, J. (1 de Marzo de 2013). *Finding equilibrium composition by direct minimization of Gibbs free energy on*. Obtenido de The Kitchin Research Group: Chemical Engineering at Carnegie Mellon University: <https://kitchingroup.cheme.cmu.edu/blog/2013/03/01/Finding-equilibrium-composition-by-direct-minimization-of-Gibbs-free-energy-on-mole-numbers/>



- Levin. (2016). *Gold Technical Training Manual*. Federal Democratic Republic of Ethiopia: Ministry of Mines, Petroleum and Natural Gas.
- López, S. (2013). *Concentración de mercurio en cabello de una muestra de la población adulta de Yucatán, estudio descriptivo (Tesis de Maestría en Ciencias)*. Mérida, Yucatán: Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.
- Marsden, J., & Ian House, J. (2009). *The Chemistry of Gold Extraction*. Littelton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Matplotlib development team. (2022). *Matplotlib 3.5.1 documentation*. Obtenido de <https://matplotlib.org/stable/index.html>
- Milestone. (2010). *Principles of operation of DMA-180*. Obtenido de [milestonesci.com/index.php/product-menu/mercury/dma80-overview/dma80-principles.html](https://milestonesci.com/index.php/product-menu/mercury/dma80-overview/dma80-principles.html)
- Nabi, S. (2014). *Toxic Effects of Mercury*. New Delhi: Springer.
- NumPy.org. (2022). *NumPy Docymentation*. Obtenido de <https://numpy.org/doc/>
- Pandas development team. (2022). *pandas documentation*. Obtenido de <https://pandas.pydata.org/docs/index.html>
- Perkin-Elmer. (2004). *Guide to Inorganic Analysis from the leaders in AA, ICP-OES and ICP-ms*. Obtenido de [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
- Ramírez, G. (1999). *Cálculo de Equilibrio Químico Empleando una Técnica de Minimización de la Energía Libre de Gibbs (Tesis de Maestría en Ciencias)*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rodríguez, C. (2015). *Programación de Métodos Numéricos en Python Aplicados a Problemas de Ingeniería Química (Tesis de Licenciatura)*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Santiago, U. (2006). *Desarrollo de un programa de cómputo para la determinación del equilibrio químico en sistemas complejos (Tesis de Maestría en Ciencias)*. Ciudad de México, México: Instituto Politécnico Nacional.
- SciPy Community. (2022). *SciPy documentation*. Obtenido de <https://docs.scipy.org/doc/scipy/>
- Smith, J., Van Ness, H., Abbott, M., & Swihart, M. (2018). *INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS*. New York, USA: McGraw-Hill.
- United Nations Enviroment Programme. (2019). *Mercury Monitoring in Soil*. UNEP.
- United States Environmental Protection Agency. (December de 2021). *epa.gov*. Obtenido de <https://www.epa.gov/mercury/basic-information-about-mercury>

Análisis termodinámico del efecto de la temperatura en la estabilización del mercurio en la pequeña minería

Roberto Elías Mijares Silva



USGS. (2019). *2018 Minerals Yearbook (Mercury)*. US Geological Survey.

Washburn, C., & Hill, E. (2003). *Mercury retorts for the processing of precious metals and hazardous wastes*. Precious Metals.



## 6. Anexos

### 6.1. Código para el ejemplo de la función arange()

#Se llama a numpy y se le asigna el alias np

```
import numpy as np
```

#Se crea la progresión aritmética

```
a=np.arange(3,25,2)
```

```
print(a)
```

### 6.2. Código para generar secuencias mediante arange()

#Se llama a numpy y se le asigna el alias np

```
import numpy as np
```

#Se crea la progresión aritmética

```
a=np.arange(6)
```

#Imprimiendo resultados

```
print(a)
```

### 6.3. Código para el ejemplo de la función linspace()

#Se llama a numpy y se le asigna el alias np

```
import numpy as np
```

#Se crea la secuencia de números

```
a=np.linspace(11,27,11)
```

#Imprimiendo resultados

```
print(a)
```

### 6.4. Código para ejemplo de la función sum()

#Se llama a numpy y se le asigna el alias np

```
import numpy as np
```

#Se crea el arreglo con números

```
x=np.array([1,15,20,-45,69])
```

#Se realiza la suma de los elementos del arreglo creado

```
a=np.sum(x)
```



#Se imprimen los resultados

```
print(a)
```

### 6.5. Código para el ejemplo de la función log()

#Se llama a numpy y se le asigna el alias np

```
import numpy as np
```

#Se realiza la operación con un logaritmo natural

```
a=np.log(279)
```

#Se imprimen los resultados

```
print(a)
```

### 6.6. Código para el ejemplo de pandas

#Para trabajar una base de datos csv, esta debe de estar en la misma carpeta

#Se llama a pandas y se le asigna el alias pd

```
import pandas as pd
```

```
df=pd.read_csv("pandas1.csv",index_col="Drillhole") #para llamar el archivo (debe estar en la misma carpeta del programa que se este usando)
```

#Para visualizar los datos, se escribe print(df), por convencion a las dataframe se les pone la variable df

```
"""
```

```
print(df.head()) #Para ver las primeras 5 filas de los datos
```

```
print(df.tail()) #Para ver las ultimas 5 filas de los datos
```



#en el argumento de head() y tail() se puede escribir el numero de filas que se quiera ver, ya sea si son las primeras o segunda

```
"""
```

```
#print(df.describe()) #Muestra estadística descriptiva de los datos
```

```
"""
```

```
#Limpieza de datos
```

```
df_filtrado=df.dropna() #Para eliminar celdas que no tienen datos
```

```
df_filtrado.head() #Para mostrar las primeras 5 filas de los datos eliminados
```

```
"""
```

```
#Filtrado de datos
```

```
#print(df["Gold (g/ton)"]) #Imprimir una sola columna
```

```
#print(df[["Gold (g/ton)", "Silver (g/ton)"]]) #Imprimir varias columnas
```

```
#Identificar filas
```

```
#Filtrar por índices
```

```
#print(df.iloc[0]) #imprimir una fila, en este caso el cero
```

```
#print(df.iloc[0:3]) #imprimir un rango de filas (en este caso de cero a 2)
```

```
#Filtrar por identificador de cada fila
```



```
#print(df.loc[TU-12-120,TU-12-125])
```

```
#print(df.loc[["TU-12-120","TU-12-125"],["Gold (g/ton)","Silver (g/ton)"]) #Filtrar columnas y celdas
```

```
#Filtracion por condiciones
```

```
#leyes mas altas de oro y las leyes mas altas de plata
```

```
print(df[(df["Gold (g/ton)"]>1.0) & (df["Silver (g/ton)"]>100.0)])
```

6.7. Código para el ejemplo de operaciones con los valores de una DataFrame import pandas as pd

```
df=pd.read_csv("pandas2.csv")
```

```
#print(df["Edad"]) #Esto es una serie (los valores aislados de una columna)
```

```
#print(df[["Edad","Altura","Nombre"]]) #Conviene para transformar una columna en una lista
```

```
#df["Nombre_completo"]=df["Nombre"]+" "+df["Apellido"]
```

```
#print(df) imprime con la nueva columna
```

```
df["IMC"]=df["Peso"]/(df["Altura"]*df["Altura"])
```

```
print(df) #imprime el IMC
```

6.8. Código para el ejemplo de matplotlib  
#Se llama a matplotlib y se le asigna el alias plt

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
plt.figure(figsize=(10,6)) #Ajustar ejes a 10x6
```



```
x=[2016,2017,2018,2019,2020,2021]
```

```
y=[45,46,47,48,50,51]
```

```
z=[40,50,60,70,80,90]
```

```
plt.plot(x,y,marker="o",color="r",label="Zona 1")
```

```
plt.plot(x,z,marker="o",color="g",label="Zona 2")
```

```
plt.title("Población canina afectada por la contaminación de mercurio")
```

```
plt.xlabel("Años")
```

```
plt.ylabel("Poblacion en millones")
```

```
plt.legend(loc="lower right") #Mostrar la leyenda de las lineas en un lugar determinado
```

```
plt.show()
```

### 6.9. Ejemplo del uso del método SLSQP en Python

```
#Se llama a numpy y se le asigna el alias de np
```

```
import numpy as np
```

```
#Se llama a la función minimize de del set de subpaquete de optimize de la biblioteca scipy
```

```
from scipy.optimize import minimize
```

```
#Definiendo la función objetivo
```

```
def objective(x):
```

```
    x1=x[0]
```

```
    x2=x[1]
```

```
    x3=x[2]
```

```
    x4=x[3]
```

```
    return x1*x4*(x1+x2+x3)+x3
```



#Definiendo las restricciones

```
def constraint1(x):
```

```
    return x[0]*x[1]*x[2]*x[3]-25.0
```

```
def constraint2(x):
```

```
    sum_sq=40
```

```
    for i in range(4):
```

```
        sum_sq=sum_sq-x[i]**2
```

```
    return sum_sq
```

#Estableciendo los valores iniciales

```
x0=[1,5,5,1]
```

#Estableciendo las fronteras del rango de valores en donde será válida la solución

```
b=(1.0,5.0)
```

```
bnds=(b,b,b,b)
```

```
con1={'type':'ineq','fun':constraint1}
```

```
con2={'type':'eq','fun':constraint2}
```

```
cons=(con1,con2)
```

#Usando la función de minimización

```
sol=minimize(objective,x0,method='SLSQP',constraints=cons)
```

```
print(sol.x)
```



6.10. Valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el sistema 1

T(K)	Hg(l)	O2(g)	HgO(g)	Hg(g)
298.15	0.038	0	23.818	31.881
308.15	0.038	0	23.818	31.881
318.15	0.039	0	23.215	30.893
328.15	0.041	0	22.615	29.907
338.15	0.042	0	22.018	28.923
348.15	0.043	0	21.424	27.941
358.15	0.045	0	20.833	26.962
368.15	0.046	0	20.244	25.984
378.15	0.047	0	19.657	25.009
388.15	0.048	0	19.072	24.035
398.15	0.05	0	18.49	23.063
408.15	0.051	0	17.91	22.093
418.15	0.052	0	17.331	21.124
428.15	0.054	0	16.755	20.157
438.15	0.055	0	16.18	19.191
448.15	0.056	0	15.607	18.228
458.15	0.058	0	15.036	17.265
468.15	0.059	0	14.466	16.304
478.15	0.06	0	13.899	15.344
488.15	0.061	0	13.332	14.386
498.15	0.063	0	12.767	13.429
508.15	0.064	0	12.204	12.474
518.15	0.065	0	11.642	11.519
528.15	0.067	0	11.082	10.566
538.15	0.068	0	10.523	9.614
548.15	0.069	0	9.965	8.664
558.15	0.07	0	9.408	7.714
568.15	0.072	0	8.853	6.766
578.15	0.073	0	8.299	5.819
588.15	0.074	0	7.747	4.873
598.15	0.075	0	7.195	3.928
608.15	0.077	0	6.645	2.984
618.15	0.078	0	6.096	2.041
628.15	0.079	0	5.548	1.099



638.15	0.081	0	5.002	0.158
648.15	0.082	0	4.456	-0.781
658.15	0.083	0	3.912	-1.72
668.15	0.084	0	3.369	-2.658
678.15	0.086	0	2.826	-3.595
688.15	0.087	0	2.285	-4.531
698.15	0.088	0	1.745	-5.465
708.15	0.089	0	1.207	-6.399
718.15	0.09	0	0.669	-7.332
728.15	0.09	0	0.132	-8.265
738.15	0.091	0	-0.404	-9.196
748.15	0.092	0	-0.939	-10.126
758.15	0.093	0	-1.472	-11.056
768.15	0.095	0	-2.005	-11.984
778.15	0.096	0	-2.537	-12.912
788.15	0.097	0	-3.068	-13.839
798.15	0.098	0	-3.597	-14.764
808.15	0.1	0	-4.126	-15.69
818.15	0.101	0	-4.654	-16.614
828.15	0.102	0	-5.181	-17.537
838.15	0.103	0	-5.706	-18.46
848.15	0.105	0	-6.231	-19.381
858.15	0.106	0	-6.755	-20.302
868.15	0.107	0	-7.278	-21.222
878.15	0.108	0	-7.8	-22.142
888.15	0.11	0	-8.322	-23.06
898.15	0.111	0	-8.842	-23.978
908.15	0.112	0	-9.361	-24.895
918.15	0.113	0	-9.879	-25.811
928.15	0.115	0	-10.397	-26.726
938.15	0.116	0	-10.914	-27.641
948.15	0.117	0	-11.429	-28.554
958.15	0.118	0	-11.944	-29.467
968.15	0.119	0	-12.458	-30.38
978.15	0.121	0	-12.971	-31.291
988.15	0.122	0	-13.483	-32.202
998.15	0.123	0	-13.995	-33.112
1008.15	0.124	0	-14.505	-34.021
1018.15	0.126	0	-15.015	-34.929



1028.15	0.127	0	-15.523	-35.837
1038.15	0.128	0	-16.031	-36.744
1048.15	0.129	0	-16.538	-37.65
1058.15	0.131	0	-17.045	-38.556
1068.15	0.132	0	-17.55	-39.461
1078.15	0.133	0	-18.055	-40.365
1088.15	0.134	0	-18.558	-41.268
1098.15	0.136	0	-19.061	-42.171
1108.15	0.137	0	-19.563	-43.073
1118.15	0.138	0	-20.065	-43.974
1128.15	0.139	0	-20.565	-44.875
1138.15	0.141	0	-21.065	-45.775
1148.15	0.142	0	-21.564	-46.674
1158.15	0.143	0	-22.062	-47.572
1168.15	0.144	0	-22.559	-48.47
1178.15	0.146	0	-23.056	-49.367
1188.15	0.147	0	-23.551	-50.264
1198.15	0.148	0	-24.046	-51.159
1208.15	0.149	0	-24.541	-52.054
1218.15	0.151	0	-25.034	-52.949
1228.15	0.152	0	-25.527	-53.843
1238.15	0.153	0	-26.018	-54.736
1248.15	0.154	0	-26.51	-55.628
1258.15	0.156	0	-27	-56.52
1268.15	0.157	0	-27.49	-57.411
1273.15	0.158	0	-27.978	-58.301

### 6.11. Valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el sistema 2

T(K)	HgS(s)	Hg2SO4(s)	Hg(s)	SO2(g)	Hg(g)	HgS(g)	O2(g)
298.150	-52.215	-625.701	0.000	-300.093	31.881	83.595	0.000
308.150	-51.987	-625.701	0.000	-300.201	30.893	82.135	0.000
318.150	-51.758	-621.763	0.000	-300.305	29.907	80.680	0.000
328.150	-51.529	-617.824	0.000	-300.406	28.923	79.229	0.000
338.150	-51.299	-613.885	0.000	-300.502	27.941	77.783	0.000
348.150	-51.069	-609.945	0.000	-300.596	26.962	76.341	0.000
358.150	-50.839	-606.006	0.000	-300.686	25.984	74.904	0.000



368.150	-50.608	-602.068	0.000	-300.773	25.009	73.470	0.000
378.150	-50.366	-598.131	0.000	-300.846	24.035	72.052	0.000
388.150	-50.123	-594.185	0.000	-300.916	23.063	70.638	0.000
398.150	-49.836	-590.241	0.000	-300.938	22.093	69.272	0.000
408.150	-49.546	-586.254	0.000	-300.955	21.124	67.913	0.000
418.150	-49.253	-582.268	0.000	-300.967	20.157	66.559	0.000
428.150	-48.958	-578.282	0.000	-300.974	19.191	65.212	0.000
438.150	-48.659	-574.297	0.000	-300.975	18.228	63.872	0.000
448.150	-48.355	-570.312	0.000	-300.968	17.265	62.541	0.000
458.150	-48.048	-566.326	0.000	-300.955	16.304	61.217	0.000
468.150	-47.736	-562.339	0.000	-300.936	15.344	59.900	0.000
478.150	-47.421	-558.353	0.000	-300.912	14.386	58.589	0.000
488.150	-47.104	-554.368	0.000	-300.883	13.429	57.285	0.000
498.150	-46.783	-550.384	0.000	-300.849	12.474	55.987	0.000
508.150	-46.461	-546.402	0.000	-300.811	11.519	54.695	0.000
518.150	-46.136	-542.423	0.000	-300.768	10.566	53.408	0.000
528.150	-45.809	-538.446	0.000	-300.721	9.614	52.126	0.000
538.150	-45.749	-534.900	0.000	-301.068	8.582	50.391	0.000
548.150	-45.469	-530.973	0.000	-301.093	7.615	49.025	0.000
558.150	-45.190	-527.045	0.000	-301.119	6.647	47.658	0.000
568.150	-44.910	-523.117	0.000	-301.145	5.679	46.291	0.000
578.150	-44.630	-519.190	0.000	-301.170	4.712	44.925	0.000
588.150	-44.351	-515.262	0.000	-301.196	3.744	43.558	0.000
598.150	-44.071	-511.335	0.000	-301.222	2.776	42.191	0.000
608.150	-43.791	-507.407	0.000	-301.247	1.808	40.824	0.000
618.150	-43.511	-503.479	0.000	-301.273	0.841	39.458	0.000
628.150	-43.232	-499.552	0.000	-301.299	-0.127	38.091	0.000
638.150	-42.952	-495.624	0.000	-301.324	-1.095	36.724	0.000
648.150	-42.672	-491.696	0.000	-301.350	-2.062	35.358	0.000
658.150	-42.392	-487.769	0.000	-301.375	-3.030	33.991	0.000
668.150	-42.113	-483.841	0.000	-301.401	-3.998	32.624	0.000
678.150	-41.833	-479.913	0.000	-301.427	-4.966	31.258	0.000
688.150	-41.553	-475.986	0.000	-301.452	-5.933	29.891	0.000
698.150	-41.274	-472.058	0.000	-301.478	-6.901	28.524	0.000
708.150	-40.994	-468.131	0.000	-301.504	-7.869	27.157	0.000
718.150	-40.714	-464.203	0.000	-301.529	-8.836	25.791	0.000
728.150	-40.434	-460.275	0.000	-301.555	-9.804	24.424	0.000
738.150	-40.155	-456.348	0.000	-301.581	-10.772	23.057	0.000



748.150	-39.875	-452.420	0.000	-301.606	-11.740	21.691	0.000
758.150	-39.595	-448.492	0.000	-301.632	-12.707	20.324	0.000
768.150	-39.315	-444.565	0.000	-301.658	-13.675	18.957	0.000
778.150	-39.036	-440.637	0.000	-301.683	-14.643	17.591	0.000
788.150	-38.756	-436.709	0.000	-301.709	-15.610	16.224	0.000
798.150	-38.476	-432.782	0.000	-301.734	-16.578	14.857	0.000
808.150	-38.196	-428.854	0.000	-301.760	-17.546	13.490	0.000
818.150	-37.917	-424.926	0.000	-301.786	-18.514	12.124	0.000
828.150	-37.637	-420.999	0.000	-301.811	-19.481	10.757	0.000
838.150	-37.357	-417.071	0.000	-301.837	-20.449	9.390	0.000
848.150	-37.078	-413.144	0.000	-301.863	-21.417	8.024	0.000
858.150	-36.798	-409.216	0.000	-301.888	-22.384	6.657	0.000
868.150	-36.518	-405.288	0.000	-301.914	-23.352	5.290	0.000
878.150	-36.238	-401.361	0.000	-301.940	-24.320	3.924	0.000
888.150	-35.959	-397.433	0.000	-301.965	-25.288	2.557	0.000
898.150	-35.679	-393.505	0.000	-301.991	-26.255	1.190	0.000
908.150	-35.399	-389.578	0.000	-302.017	-27.223	-0.177	0.000
918.150	-35.119	-385.650	0.000	-302.042	-28.191	-1.543	0.000
928.150	-34.840	-381.722	0.000	-302.068	-29.158	-2.910	0.000
938.150	-34.560	-377.795	0.000	-302.093	-30.126	-4.277	0.000
948.150	-34.280	-373.867	0.000	-302.119	-31.094	-5.643	0.000
958.150	-34.001	-369.940	0.000	-302.145	-32.062	-7.010	0.000
968.150	-33.721	-366.012	0.000	-302.170	-33.029	-8.377	0.000
978.150	-33.441	-362.084	0.000	-302.196	-33.997	-9.743	0.000
988.150	-33.161	-358.157	0.000	-302.222	-34.965	-11.110	0.000
998.150	-32.882	-354.229	0.000	-302.247	-35.932	-12.477	0.000
1008.150	-32.602	-350.301	0.000	-302.273	-36.900	-13.844	0.000
1018.150	-32.322	-346.374	0.000	-302.299	-37.868	-15.210	0.000
1028.150	-32.042	-342.446	0.000	-302.324	-38.836	-16.577	0.000
1038.150	-31.763	-338.518	0.000	-302.350	-39.803	-17.944	0.000
1048.150	-31.483	-334.591	0.000	-302.375	-40.771	-19.310	0.000
1058.150	-31.203	-330.663	0.000	-302.401	-41.739	-20.677	0.000
1068.150	-30.924	-326.736	0.000	-302.427	-42.707	-22.044	0.000
1078.150	-30.644	-322.808	0.000	-302.452	-43.674	-23.410	0.000
1088.150	-30.364	-318.880	0.000	-302.478	-44.642	-24.777	0.000
1098.150	-30.084	-314.953	0.000	-302.504	-45.610	-26.144	0.000
1108.150	-29.805	-311.025	0.000	-302.529	-46.577	-27.511	0.000



1118.150	-29.525	-307.097	0.000	-302.555	-47.545	-28.877	0.000
1128.150	-29.245	-303.170	0.000	-302.581	-48.513	-30.244	0.000
1138.150	-28.965	-299.242	0.000	-302.606	-49.481	-31.611	0.000
1148.150	-28.686	-295.314	0.000	-302.632	-50.448	-32.977	0.000
1158.150	-28.406	-291.387	0.000	-302.658	-51.416	-34.344	0.000
1168.150	-28.126	-287.459	0.000	-302.683	-52.384	-35.711	0.000
1178.150	-27.847	-283.531	0.000	-302.709	-53.351	-37.077	0.000
1188.150	-27.567	-279.604	0.000	-302.734	-54.319	-38.444	0.000
1198.150	-27.287	-275.676	0.000	-302.760	-55.287	-39.811	0.000
1208.150	-27.007	-271.749	0.000	-302.786	-56.255	-41.178	0.000
1218.150	-26.728	-267.821	0.000	-302.811	-57.222	-42.544	0.000
1228.150	-26.448	-263.893	0.000	-302.837	-58.190	-43.911	0.000
1238.150	-26.168	-259.966	0.000	-302.863	-59.158	-45.278	0.000
1248.150	-25.888	-256.038	0.000	-302.888	-60.125	-46.644	0.000

## 6.12. Código para generar el diagrama de los valores de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el sistema 1

```
import matplotlib.pyplot as plt

import pandas as pd

#Leyendo valores de la DataFrame
df=pd.read_csv("datoscsv.csv")

#Declarando valores para graficar
T=df["T(K)"]
Hg_l=df["Hg(l)"]
O2_g=df["O2(g)"]
HgO_g=df["HgO(g)"]
Hg_g=df["Hg(g)"]

plt.plot(T,Hg_l,color="blue",label = "Hg(l)",linewidth=2)
```



```
plt.plot(T,O2_g,color="red",label = "O2(g)",linewidth=2)
plt.plot(T,HgO_g,color="green",label = "HgO(g)",linewidth=2)
plt.plot(T,Hg_g,color="purple",label = "Hg(g)",linewidth=2)

plt.title("Valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el sistema 1 ",fontsize=16,weight='bold')

plt.xlabel("Temperatura en K ",fontsize =12,weight='bold')

plt.ylabel("Variación de la energía libre de Gibbs en kJ/mol",fontsize =12,weight='bold')

plt.legend()

plt.show()

plt.grid()
```

### 6.13. Código para generar el diagrama de los valores de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el diagrama sistema 2

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
import pandas as pd
```

```
#Leyendo valores de la DataFrame
```

```
df=pd.read_csv("database1.csv")
```

```
#Declarando valores para graficar
```

```
T=df["T(K)"]
```

```
HgS_s=df["HgS(s)"]
```

```
Hg2SO4_s=df["Hg2SO4(s)"]
```

```
Hg_s=df["Hg(s)"]
```

```
SO2_g=df["SO2(g)"]
```

```
Hg_g=df["Hg(g)"]
```

```
HgS_g=df["HgS(g)"]
```

```
O2_g=df["O2(g)"]
```



```
fig = plt.figure(figsize=(12,8))
plt.plot(T,HgS_s,color="blue",label = "HgS(s)",linewidth=2)
plt.plot(T,Hg2SO4_s,color="red",label = "Hg2SO4(s)",linewidth=2)
plt.plot(T,Hg_s,color="yellow",label="Hg(s)",linewidth=2)
plt.plot(T,SO2_g,color="green",label = "SO2(g)",linewidth=2)
plt.plot(T,Hg_g,color="purple",label = "Hg(g)",linewidth=2)
plt.plot(T,HgS_g,color="brown",label="HgS(g)",linewidth=2)
plt.plot(T,O2_g,color="orange",label="O2(g)",linewidth=2)

plt.title("Valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura para el sistema 2",fontsize=16,weight='bold')

plt.xlabel("Temperatura en K",fontsize =12,weight='bold')
plt.ylabel("Variación de la energía libre de Gibbs en kJ/mol",fontsize =12,weight='bold')

plt.legend()

plt.show()

plt.grid()
```

#### 6.14. Código fuente para el diagrama del sistema Hg(l), O<sub>2</sub>(g), HgO(g), Hg(g)

```
import pandas as pd
import numpy as np
from scipy.optimize import minimize
import matplotlib.pyplot as plt

#Se cargan los valores de delta G a diferentes temperaturas para cada especie
df=pd.read_csv("datoscsv.csv")

#Se establece la constante de los gases y se definen las temperaturas a las cuales se graficará
R=0.008314 # [kJ/mol*K]
T = df["T(K)"]
```



#Se crea una lista para ir almacenando los valores de la variación de la energía libre de Gibbs según la temperatura

```
G = []
```

#Los valores de la variación de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura se van almacenando en una lista

```
for i in range(0,len(T)):
```

```
    G.append([df["Hg(l)"][i],df["O2(g)"][i],df["HgO(g)"][i],df["Hg(g)"][i]])
```

#Convirtiendo la lista que almacena los valores de la variación de la energía libre de Gibbs a un arreglo para poder ser operada

```
G = np.array(G)
```

#Creando listas en donde se irá almacenando el número de moles de cada sustancia según la temperatura a la que se esté calculando

```
Hg_l=[]
```

```
O2_g=[]
```

```
HgO_g=[]
```

```
Hg_g=[]
```

#Calculando la energía libre en un rango de temperaturas

```
for i in range(0,len(T)):
```

```
    def func(ni):
```

```
        GG = []
```

```
        ni=np.array(ni)
```

```
        Eni=np.sum(ni)
```

```
        GG.append(np.sum(ni*(G[i]/(R*T[i])+np.log(ni/Eni))))
```

```
        return GG
```



Roberto Elías Mijares Silva

#Escribiendo las condiciones de equilibrio, se debe cumplir que  $Aeq \cdot n = b$ , en donde A es el numero de atomos que hay en el sistema, n es la matriz de moles que logran el equilibrio y b es el numero de atomos que ingresan al sistema

#Las matrices A y b deben respetar el orden en que se colocan los elementos

```
Aeq=np.array([[1,0,1,1],[0,2,1,0]]) #(Atomos de Hg, Atomos de O)
```

```
beq=np.array([100,5])
```

```
def ec1(n):
```

```
    "Restriccion de igualdad"
```

```
    return np.dot(Aeq,n)-beq
```

```
def ic1(n):
```

```
    "Restriccion de desigualdad"
```

```
    return n
```

```
con1={'type':'eq','fun':ec1}
```

```
con2={'type':'ineq','fun':ic1}
```

```
cons=(con1,con2)
```

#Se definen los valores iniciales para empezar la minimizacion

```
n0=[0.1,0.1,0.1,0.1]
```

#Se minimiza la funcion de Gibbs para encontrar los moles de cada especie cuando la mezcla alcanza el equilibrio

```
sol=minimize(func,n0,method='SLSQP',constraints=cons)
```

#Agregando los valores calculados a las listas creadas para cada uno de los moles de cada especie para ser graficadas

```
Hg_l.append(sol.x[0])
```

```
O2_g.append(sol.x[1])
```



```
HgO_g.append(sol.x[2])
```

```
Hg_g.append(sol.x[3])
```

```
#Finalmente se grafican los resultados
```

```
fig = plt.figure(figsize=(12,8))
```

```
plt.plot(T,Hg_l,color="blue",label = "Hg(l)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,O2_g,color="red",label = "O2(g)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,HgO_g,color="green",label = "HgO(g)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,Hg_g,color="purple",label = "Hg(g)",linewidth=2)
```

```
#plt.title("Formacion de mercurio gaseoso en funcion de su temperatura ",fontsize=16,weight='bold')
```

```
plt.xlabel("Temperatura (K) ",fontsize =12,weight='bold')
```

```
plt.ylabel("Cantidad de moles (mol)",fontsize =12,weight='bold')
```

```
plt.legend()
```

```
plt.show()
```

```
plt.grid()
```

#### 6.15. Código fuente para el diagrama del sistema $\text{Hg}(s)$ , $\text{Hg}_2\text{SO}_4(s)$ , $\text{Hg}(s)$ , $\text{SO}_2(s)$ , $\text{Hg}(g)$ , $\text{HgS}(g)$ , $\text{O}_2(g)$

```
import pandas as pd
```

```
import numpy as np
```

```
from scipy.optimize import minimize
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
#Se cargan los valores de delta G a diferentes temperaturas para cada especie
```

```
df=pd.read_csv("database1.csv")
```

```
#Se establece la constante de los gases y se definen las temperaturas a las cuales se graficará
```



```
R=0.008314 # [kJ/mol*K]
```

```
T = df["T(K)"]
```

```
#Se crea una lista para ir almacenando los valores de la variación de la energía libre de Gibbs según la temperatura
```

```
G = []
```

```
#Los valores de la variación de la energía libre de Gibbs a una cierta temperatura se van almacenando en una lista
```

```
for i in range(0,len(T)):
```

```
G.append((df["HgS(s)"][i],df["Hg2SO4(s)"][i],df["Hg(s)"][i],df["SO2(g)"][i],df["Hg(g)"][i],df["HgS(g)"][i],df["O2(g)"][i]))
```

```
#Convirtiendo la lista que almacena los valores de la variación de la energía libre de Gibbs a un arreglo para poder ser operada
```

```
G = np.array(G)
```

```
#Creando listas en donde se irá almacenando el número de moles de cada sustancia según la temperatura a la que se esté calculando
```

```
HgS_s=[]
```

```
Hg2SO4_s=[]
```

```
Hg_s=[]
```

```
SO2_g=[]
```

```
Hg_g=[]
```

```
HgS_g=[]
```

```
O2_g=[]
```

```
#Calculando la energía libre en un rango de temperaturas
```



```
for i in range(0,len(T)):
```

```
    def func(ni):
```

```
        GG = []
```

```
        ni=np.array(ni)
```

```
        Eni=np.sum(ni)
```

```
        GG.append(np.sum(ni*(G[i]/(R*T[i])+np.log(ni/Eni))))
```

```
    return GG
```

#Escribiendo las condiciones de equilibrio, se debe cumplir que  $Aeq \cdot n = b$ , en donde A es el numero de atomos que hay en el sistema, n es la matriz de moles que logran el equilibrio y b es el numero de atomos que ingresan al sistema

#Las matrices A y b deben respetar el orden en que se colocan los elementos

```
Aeq=np.array([[1,2,1,0,1,1,0],[1,1,0,1,0,1,0],[0,4,0,2,0,0,2]]) #(Atomos de Hg, Atomos de S, Atomos de O)
```

```
beq=np.array([1000,1000,416]) #Ingresan 1000 mol de HgS y 262.5 mol de O2
```

```
def ec1(n):
```

```
    "Restriccion de igualdad"
```

```
    return np.dot(Aeq,n)-beq
```

```
def ic1(n):
```

```
    "Restriccion de desigualdad"
```

```
    return n
```

```
con1={'type':'eq','fun':ec1}
```

```
con2={'type':'ineq','fun':ic1}
```

```
cons=(con1,con2)
```

#Se definen los valores iniciales para empezar la minimizacion

```
n0=[100,100,100,100,100,100,100]
```



Roberto Elías Mijares Silva

#Se minimiza la funcion de Gibbs para encontrar los moles de cada especie cuando la mezcla alcanza el equilibrio

```
sol=minimize(func,n0,method='SLSQP',constraints=cons)
```

#Agregando los valores calculados a las listas creadas para cada uno de los moles de cada especie para ser graficadas

```
HgS_s.append(sol.x[0])
```

```
Hg2SO4_s.append(sol.x[1])
```

```
Hg_s.append(sol.x[2])
```

```
SO2_g.append(sol.x[3])
```

```
Hg_g.append(sol.x[4])
```

```
HgS_g.append(sol.x[5])
```

```
O2_g.append(sol.x[6])
```

#Finalmente se grafican los resultados

```
fig = plt.figure(figsize=(12,8))
```

```
plt.plot(T,HgS_s,color="blue",label = "HgS(s)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,Hg2SO4_s,color="red",label = "Hg2SO4(s)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,Hg_s,color="yellow",label="Hg(s)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,SO2_g,color="green",label = "SO2(g)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,Hg_g,color="purple",label = "Hg(g)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,HgS_g,color="brown",label="HgS(g)",linewidth=2)
```

```
plt.plot(T,O2_g,color="orange",label="O2(g)",linewidth=2)
```

```
#plt.title("Formacion de mercurio gaseoso en funcion de su temperatura ",fontsize=16,weight='bold')
```

```
plt.xlabel("Temperatura (K) ",fontsize =12,weight='bold')
```

```
plt.ylabel("Cantidad de moles (mol)",fontsize =12,weight='bold')
```

Análisis termodinámico del efecto de la temperatura en la estabilización del mercurio en la pequeña minería

Roberto Elías Mijares Silva



plt.legend()

plt.show()

plt.grid()