

# ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL OXIGENO EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN CON MATERIALES DE SILICE POLI-AMINO FUNCIONALIZADOS DE Cu (I) PROVENIENTE DE EFLUENTES DE CIANURACIÓN DE MINERALES DE ORO Y PLATA

Nestor Cabrera González (1), José Alfredo Gutiérrez Fuentes(2)

1 [Programa Educativo de Ingeniero Metalúrgico, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [nestor-vyy@hotmail.com]

2 [Departamento de Química, DCNyE, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jagutier@ugto.mx]

## Resumen

La lixiviación es el proceso hidrometalúrgico más comúnmente usado en México para la recuperación de oro y plata en diversos tipos de minerales, no obstante es indispensable antes estudiar el mineral para que sea lixiviable. En todos los procesos de Cianuración de oro y plata, el oxígeno es un factor indispensable. Está comprobado que la presencia de éste acelera la disolución, la rapidez cambia desde 0.04 mg-cm-2-h-1 sin oxígeno hasta 2.36 mg-cm-2-h-1 teniendo un 99.5% de oxígeno presente. Este proyecto de investigación contempla el estudio del efecto del oxígeno en el proceso de adsorción de Cu (I) presente en soluciones de Cianuración de minerales con materiales porosos de sílice poli-amino funcionalizado (UGM-triamin).

## Abstract

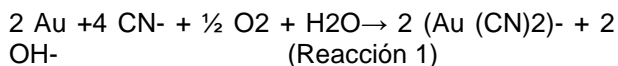
Leaching hydrometallurgical process is the most commonly used in Mexico for the recovery of gold and silver in various types of minerals, however is essential before studying the mineral to be leachable. In all processes cyanidation gold and silver, oxygen is an essential factor. It is proved that the presence of this accelerates the dissolution, the speed changes from 0.04 mg-cm-2-h-1 without oxygen to 2.36 mg-cm-2-h-1 having 99.5% oxygen present. This research project includes the study of the effect of oxygen in the process of adsorption of Cu (I) present in mineral solutions Cyanidation of porous silica poly-amino-functionalized (UGM-triamin).

## Palabras Clave

Adsorción, Cianuración, sílice porosa, oxígeno.

## INTRODUCCIÓN

La Cianuración es un proceso relativamente simple y económico, consiste únicamente en colocar durante un tiempo determinado (hasta 72 Hrs.), la mena en contacto con una disolución básica de  $\text{NaCN}_{(ac)}$  en presencia de  $\text{O}_2$ , el cual puede provenir de un sistema simple de aireación. La disolución del metal puede expresarse de acuerdo a la reacción 1. [1]



Aun cuando la Cianuración es un proceso relativamente simple, en este pueden ocurrir un gran número de reacciones colaterales las cuales básicamente causan la pérdida del cianuro (cianicidas) o bien favorecen la disolución del metal.

Una de las especies que ocasionan reacciones cianicidas (consumidoras de cianuro) y que afectan fuertemente el proceso de Cianuración, es la presencia de especies de cobre en la menas, este metal presenta una velocidad de Cianuración mayor a la del oro y la plata, lo que provoca un alto consumo del cianuro en el sistema además de una serie de problemas en la recuperación de los metales preciosos, es por ella que menas con alto contenido de cobre ( $\geq 0.5\%$ ) no son cianuradas. [2]

Algunos problemas que ocasiona el Cu en el proceso de Cianuración son:

1. Alto consumo de cianuro en el proceso, debido a la mayor velocidad de Cianuración del cobre que los metales preciosos.
2. Alto consumo de Zn en el proceso Merrill-Crowe; por la reducción del cobre presente en el sistema.

Es por ello que la búsqueda de alternativas que permitan el procesamiento de menas con contenidos de cobre  $\geq 0.5\%$  es un tema de interés en el área de la metalurgia.

Recientemente se han propuesto el uso de materiales adsorbentes de sílice como posibles adsorbentes de los complejos  $(\text{Cu} (\text{CN})_x)^{1-x}$  [3,4]. En estos trabajos, los materiales porosos de sílice permiten la remoción de Cu (I) en los sistemas hasta en un 90% [3].

Nuestro grupo de trabajo ha estudiado la remoción de Cu (I) y Cu (II) en sistemas acuosos con materiales híbridos poliamino funcionalizados de sílice denominados UGM-triamin, obtenidos mediante procesos no acuosos y precursores poco convencionales como son alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol [5], en estos trabajos se ha demostrado la capacidad de estos materiales para la remoción de Cu (I) con una capacidad máxima de 7.54 mg/g [6]. En este trabajo se observó que la adsorción del cobre en el material se lleva a cabo en combinación con la destrucción del cianuro libre del sistema, por lo que se considera que es el oxígeno del medio la especie oxidante en el proceso y que posiblemente las especies absorbibles de cobre sea Cu (II) [6,7]; pese a los estudios ya realizados el mecanismo de la adsorción de cobre no es claro, por lo que en el presente proyecto se pretende realizar un estudio fisicoquímico del efecto del oxígeno en el proceso de adsorción y en la destrucción del cianuro libre del sistema.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos

Sílice de cascara de arroz ( $\text{SiO}_2$ )

Dietilenglicol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ )

Hidróxido de potasio (KOH)

Agente modificante: N1-(3-Trimetoxi-sililpropil)-dietilentriamina

Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ )

Ácido Clorhídrico (HCl)

Cianuro de cobre ( $\text{CuCN}$ )

Cianuro de potasio (KCN)

Agua Desionizada

Etanol

Acetona

### Equipo

Equipo FTIR Perkin Elmer Spectrum 100

Mufla Barnstead Thermolyne 1500

Potenciómetro Portátil Thermo Scientific Orion 4 Star

Sonificador de alta intensidad Sonics VCX500

Equipo de absorción atómica

Línea de vacío

## Metodología

Obtención de la sílice de cascara de arroz

La obtención de la sílice de cascara de arroz se llevó a cabo colocando la cascarilla de arroz en agua regia al 15% en ebullición por 1 hora; transcurrido este tiempo, se deja en reposo por 18 horas, se escurre, se enjuaga con agua destilada y se seca para posteriormente calcinar bajo atmosfera de aire, en un horno circular eléctrico (Thermoscientific F-21135) empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min a 600 °C, y se mantuvo allí por 2 horas.

Obtención de los alcóxidos de silicio

La síntesis de los alcóxidos de silicio se realizó utilizando la sílice de cascara de arroz. Bajo atmosfera inerte se mezclan 141.5 g de dietilenglicol con 1.2 g de KOH previamente pulverizado y 10 g de SiO<sub>2</sub> bajo agitación constante en un sistema para destilación [5,6]. Se calienta la mezcla a 230 °C por 3 horas. Al término el sistema es enfriado a temperatura ambiente, se adicionan 200 mL de cloroformo y se pone a agitación durante 15 minutos después se deja reposar la mezcla por 12 horas y el sólido sin reaccionar es separado por filtración bajo atmosfera inerte. La sílice sin reaccionar es lavada y secada a 90 °C por 24 horas y calcinada a 650 °C por 4 horas para determinar el porcentaje de sílice que reacciona.

Síntesis del material absorbente UGM-triamin

Bajo atmosfera inerte y agitación constante se le adiciona a la solución de alcóxidos de silicio previamente preparada una mol de agente modificador N1-(3-Trimetoxi-sililpropil)-dietilentriamina por cada 6 moles equivalentes de la sílice que reacciona hasta obtener una solución homogénea. Por otro lado se colocan en un baño de ultrasonido 375 ml de acetona grado reactivo con 1% de contenido de agua, y se aplican pulsos de 1 minuto de duración y una frecuencia de 30 MHz, a intervalos de 1 segundo, durante 1 hora a la vez que se adicionan la solución de alcóxidos

mediante cánula. Se deja reposar la mezcla reactiva durante 3 días protegida del aire para evitar la oxidación. Al término de dicho periodo se centrifuga el precipitado a 4000 rpm por 30 minutos, se lava con etanol y se vuelve a centrifugar, se repite este paso 2 veces y se deja secar el sólido en el desecador por 1 día, para posteriormente lavar a reflujo con 300 mL de etanol y 2 mL de HCl concentrado y ponerlo a reflujo durante 3 días.

Obtención de una solución sintética de cobre en cianuro (500 ppm)

Para la preparación de una solución sintética de Cu a 500 ppm, se mezcló 0.705 g de CuCN con 1.025 g de KCN y 500 mL de agua desionizada, la solución se mantiene en agitación a 750 rpm y se adicionan KOH hasta obtener un pH 11.

Pruebas con oxígeno en distintas concentraciones

De la solución sintética de CuCN se tomaron muestras de 200 mL en 5 matraces Schlenk los cuales se conectaron a la línea de vacío para desgasificarlas 2, 4, 6, 8 y 10 veces respectivamente y saturando posteriormente con N<sub>2</sub> de alta pureza. Al término se midió la concentración de oxígeno en mg/L con un electrodo selectivo. Cada estudio de adsorción, se realizó por triplicado en un sistema en lote, adicionando 0.2 g de la UGM-triamin a 20 mL de la disolución de Cu(I) a 250 y 500 ppm de Cu, manteniendo el sistema en agitación a 90 rpm por 15 minutos; al término de dicho tiempo se centrifugo la solución a 4000 rpm por 30 minutos, recolectando las dos fases en viales para determinar la concentración de cobre residual mediante absorción atómica, así como la destrucción del cianuro en la solución.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudios de adsorción de Cu(I) a distintas concentraciones de O<sub>2</sub> con soluciones de 250 ppm de Cu, se muestran en la Figura 1, en donde puede observarse que la remoción del cobre disminuye en una proporción del 4% con respecto a la concentración del oxígeno (Figura 1a), manteniéndose esta casi constante a bajas concentraciones de oxígeno; lo que sugiere un efecto de la concentración del oxígeno en la adsorción del metal, un efecto similar se observa

en la destrucción del cianuro libre, en donde esta recae lentamente a medida que la concentración del oxígeno disminuye en el sistema (Figura 1b).

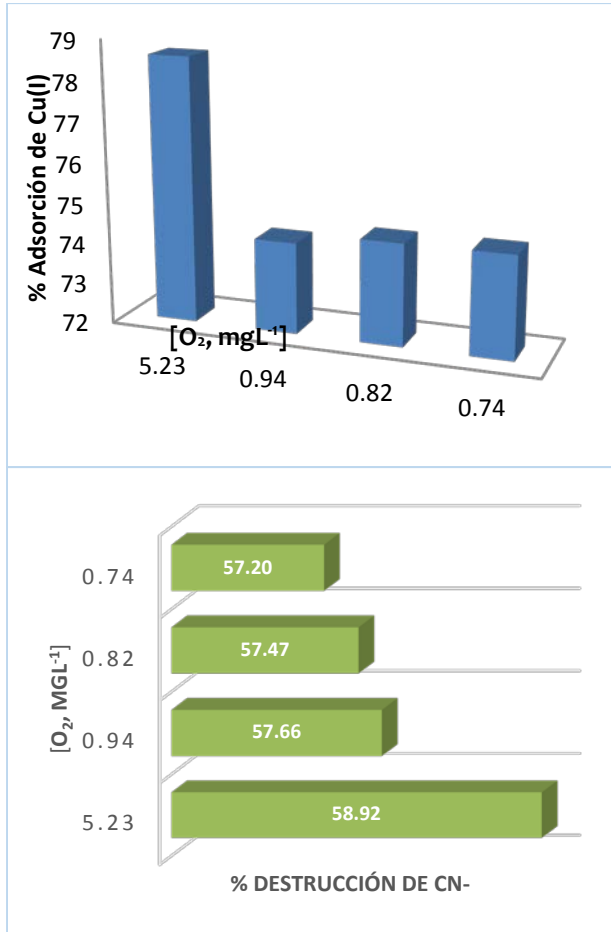


Figura 1. (a) % de Adsorción de Cu (I) con solución sintética de 250 ppm de Cu(I); (b) % de Destrucción de CN-.

La Figura 2, muestra el efecto del oxígeno en la adsorción de Cu(I) con concentraciones de cobre altas de 500 ppm, observándose que la adsorción de Cu(I) se mantiene casi constante del 30% aun cuando la concentración del oxígeno en el sistema disminuye; sin embargo la destrucción de cianuro disminuye de un 33.5 % a un 28.5 % a medida que el oxígeno en el sistema decae. Estos resultados sugieren un efecto no lineal en la destrucción del cianuro tanto en la adsorción del cobre con respecto a la concentración del oxígeno presente en el sistema.

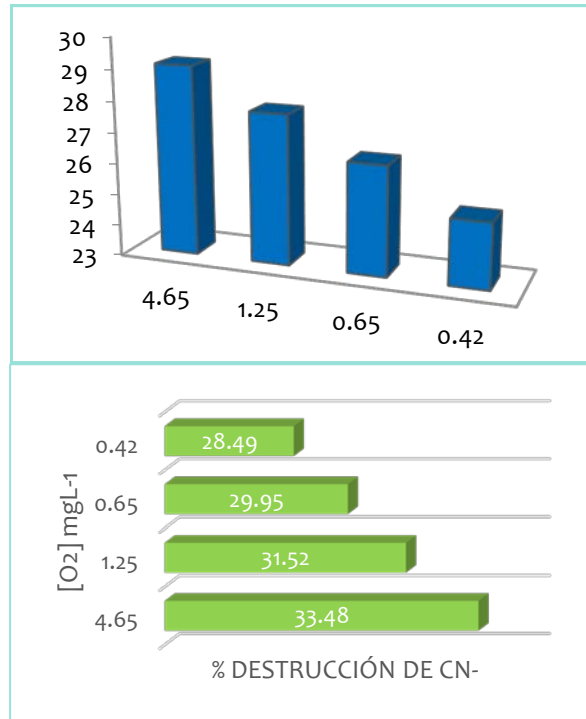


Figura 2. (a) Efecto de la concentración del Oxígeno en la adsorción de Cu(I) con la UGM-triamin en soluciones de 500 ppm de Cu(I) y (b) Destrucción del Cianuro Libre en soluciones de 500 ppm de Cu(I).

La Figura 3, muestra los espectros de infrarrojo obtenidos de la sílice pura (UGM) y la UGM-triamin, así como el del material adsorbido con Cu (UGM-triamin-Cu).

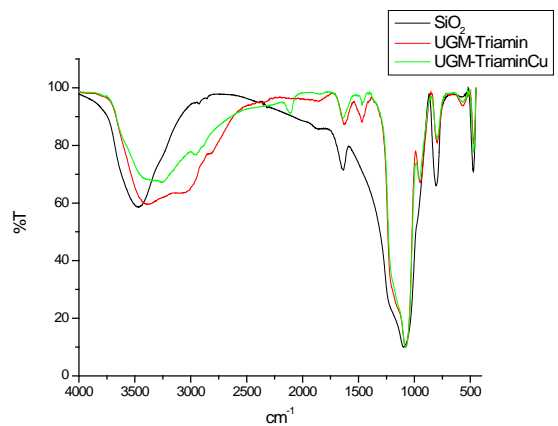


Figura 3. espectros IR obtenidos del material puro (negro), funcionalizado (rojo) y adsorbido con Cu(I) (verde).

## CONCLUSIONES

El material UGM-triamin sintetizado presento una adsorción máxima de 78.58% en la solución sintética de 250 ppm y 29.12% en la solución de 500 ppm,

El oxígeno es un factor importante, pero no es crítico para la destrucción del cianuro y la adsorción del cobre presente en la solución, ya que aunque la concentración de este disminuya considerablemente y el porcentaje de destrucción del cianuro no disminuye en más de un 2%; sin embargo si se observa una correlación no lineal entre la destrucción y la adsorción del cobre con la concentración del oxígeno en el sistema, lo que implica una participación, posiblemente catalítica de este en ambos procesos.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. J. Alfredo Gutiérrez Fuentes y a la Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández por su amabilidad, ayuda y apoyo en el desarrollo del proyecto.

## REFERENCIAS

- [1] Deventer, J. S., Teague. A. J., Swaminathan C. (2000). Factors Affecting the Flotation of free gold in the presence of refractory Gold. Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress. B8a, pp. 24-32.
- [2] Dai x., Simons A. Breuer P. (2012). A Review of Copper Cyanide Recovery Technologies for the Cyanidation of Copper Containing Gold Ores. Minerals Engineering (25) pp.1-13.
- [3] Salazar Hernández M. M., Salazar Hernández C., Elorza Rodríguez E., Juárez Ríos H. (2015). The use of Mesoporous Silica in the Removal of Cu (I) from the Cyanidation Process J. Mater. Sci. (50) pp.439-446.
- [4] Lee J. S., Deorkar N. V., Tavlarides L. L. (1998). Adsorption of Copper Cyanide on Chemically Active Adsorbents Ind. Eng. Chem. Res. (37) pp. 2812-2820.
- [5] Saldaña Piña N. (2014). Estudio Sobre la Remoción de Cobre de Efluentes Acuáticos Provenientes de la Industria Minera Mediante Materiales Mesoporosos Polifuncionalizados. Tesis para la obtención del grado de Químico; Universidad de Guanajuato.
- [6] Arenas Rivera Judith. (2015). Extracción selectiva de cobre de los efluentes acuáticos del proceso de Cianuración de la industria minera Tesis para la obtención del grado de ingeniero metalúrgico; Universidad de Guanajuato

[7] Carreon Barrientos N. V. (2013). Estudio de la Remoción de Complejos de Cobre-Cianuro  $[Cu(CN)_n]^{1-n}$  Provenientes de la Industria Minera con Materiales Mesoporosos SBA-15 Tesis para la obtención de grado de Ingeniero Ambiental; Universidad de Guanajuato.