

**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA**



**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL OXÍGENO EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN CON MATERIALES DE SÍLICE POLI-AMINO FUNCIONALIZADOS DE CU(I) PROVENIENTE DE ELUENTES DE CIANURACIÓN DE MINERALES DE ORO Y PLATA”**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

**NESTOR CABRERA GONZÁLEZ**

**ASESOR**

**Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández**

**Junio 2016**

## RESUMEN

El siguiente trabajo, muestra el estudio de la adsorción de Cu(I) en sistemas de Cu-CN con materiales adsorbentes de sílice y carbón activado. Se estudiaron sílices mesoporosas obtenidas a partir de precursores de bajo costo (alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol) mediante rutas sintéticas poco convencionales, a estos materiales se les denominó UGM y al material funcionalizado con grupos propil-etilentríaminos se le denominó UGM-triam, se evaluó además la capacidad de adsorción de Cu(I) de la sílica gel y carbón activado, materiales adsorbentes clásicos.

Se muestra una capacidad de adsorción moderada de Cu(I) en sistemas de Cu-CN, tanto para la sílica gel, el carbón activado y la UGM, mostrando estos materiales una adsorción de alrededor del 30 % del cobre presente en el sistema y una disminución moderada del cianuro presente en el mismo, ésta disminución en la concentración del cianuro se debe a la adsorción del complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  en estos sistemas. La concentración de especie en el sistema es favorecida por el desplazamiento de los equilibrios de formación de los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  que es la especie de Cu-CN mayoritaria en el sistema en estudio, de acuerdo a los DDE calculados en el programa HSC Chemistry 6 V. 6.12.

Se muestra para los estudios de adsorción con la UGM-triam una remoción de arriba del 90 % del cobre y una caída similar en la concentración del cianuro total del sistema. En este trabajo, se muestra el

estudio de la destrucción del cianuro en estos sistemas, observándose la destrucción del cianuro libre y acomplejado a carbonato.

Se evaluó el efecto de la concentración del oxígeno en la destrucción del cianuro en el sistema, observándose un efecto mínimo o nulo de este en la destrucción del cianuro, proponiéndose como posible especie oxidante los grupos OH del medio.

La evaluación de la capacidad de la destrucción del cianuro de la UGM-triam con soluciones de KCN permitieron confirmar que ésta es una capacidad del material; sin embargo, la disminución en la capacidad de la destrucción del cianuro en el sistema de un 97 a un 80% sugieren una posible vinculación del proceso de adsorción del cobre en el sistema en la destrucción del cianuro; proponiéndose una posible catálisis en la generación de OH en el sistema por parte del complejo Cu-N durante la adsorción del cobre.

## Abreviaciones

<b>AVR</b>	Acidificación, volatilización y reneutralización	Proceso de recuperación y reutilización de cianuro libre en procesos de cianuración de menas con alto contenido de cobre
<b>SART</b>	Sulfidación, acidificación, reciclaje y espesamiento	Proceso de recuperación y reutilización de cianuro libre en procesos de cianuración de menas con alto contenido de cobre
<b>UGM-triamin</b>	Materiales Universidad de Guanajuato-triamin	Sílice mesoporosa obtenida a partir de alcóxidos del dietilenglicol modificada con grupos propildietilentríamina
<b>triamin</b>	propildietilentríamina	Grupos triamino modificantes
<b>UGM</b>	Materiales Universidad de Guanajuato	Sílice mesoporosa obtenida a partir de alcóxidos del dietilenglicol
<b>CIL</b>	Carbón en Lixiviación	Procesos de recuperación de metales.
<b>CIP</b>	Carbón en Pulpa	Procesos de recuperación de metales.
<b>DDE</b>	Diagrama de distribución de especies	Diagrama analítico de especiación.
<b>HMOS</b>	Materiales híbridos mesoporosos de sílice	
<b>MMS</b>	Materiales mesoporosos de sílice	
<b>FTIR</b>	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	Técnica de caracterización
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear	Técnica de caracterización
<b>MEB</b>	Microscopía electrónica de barrido	Técnica de caracterización
<b>XPS</b>	Espectroscopía de fotoelectrón emitidos por rayos-X	Técnica de caracterización

# Índice

	Pág. No.
Lista de tablas	i
Lista de figuras	i
Lista de esquemas	iv
<b>Capítulo I INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
Hipótesis del proyecto	5
Objetivo general del proyecto	5
Objetivos específicos	5
Justificación y Alcance del proyecto	5
<b>Capítulo II CIANURACIÓN DE MENAS CON ALTO CONTENIDO DE COBRE</b>	<b>7</b>
2.1.-Problemas ocasionados por el Cu	7
2.2.-Alternativas para el beneficio de menas con alto contenido de cobre	8
2.3.-Procesos de Recuperación de Cu-CN	9
2.3.1.- Procesos de Separación sólido-líquido	10
2.3.2.-Recuperación de cobre-cianuro por adsorción (Resinas de Intercambio Iónico, materiales adsorbentes).	10
2.3.3.-Procesos que involucran la Recuperación del cobre y cianuro	14

<b>Capítulo III USO DE MATERIALES MESOPOROSOS DE SÍLICE EN LA REMOCIÓN DE CU (I) EN SISTEMAS DE CU-CN.</b>	<b>19</b>
--	-----------

## **Capítulo IV METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES.**

<b>4.1.-Preparación de soluciones stock de Cu-CN en una relación molar 1:3 a PH de 10</b>	<b>26</b>
<b>4.2.-Obtención de los alcóxidos derivados del dietilenglicol como precursores de la UGM-triamin.</b>	<b>26</b>
<b>4.3.-Síntesis del Material Adsorbentes UGM-triamin.</b>	<b>27</b>
<b>4.3.1.-Caractrerización por FTIR</b>	<b>28</b>
<b>4.3.2.-Caracterización por estudios de adsorción-desorción de N2.</b>	<b>28</b>
<b>4.3.3.-Caracterización por RMN <sup>13</sup>C y <sup>29</sup>Si en sólido</b>	<b>29</b>
<b>4.3.4.-Microscopía electrónica de barrido (MEB)</b>	<b>29</b>
<b>4.4.-Estudios de Adsorción de Cu (I)</b>	<b>29</b>
<b>4.5.-Determinación del Cianuro Libre</b>	<b>29</b>
<b>4.6.-Determinación del Cianuro Total</b>	<b>30</b>
<b>4.7.-Evaluación del Efecto de la Concentración del Oxígeno.</b>	<b>30</b>

## **Capítulo V RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>5.1.- Caracterización de los materiales adsorbentes (UGM, UGM-triam, Sílica Gel y Carbón activado).</b>	<b>31</b>
<b>5.2.- Estudios de la Capacidad de Adsorción y Destrucción del CN- con la UGM, UGM-triam, Silica Gel y Carbón Activado.</b>	<b>39</b>
<b>5.3.- Efecto de la [O<sub>2</sub>] en la Destrucción del CN- con la</b>	<b>54</b>

**UGM, UGM-triam, Silica Gel y Carbón Activado.**

<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>62</b>
<b>REFERENCIA</b>	<b>63</b>
<b>Anexo I</b>	<b>69</b>

## Índice Tablas

Tabla No.	DESCRIPCIÓN	Pág. No.
<b>Tabla 2.1</b>	Comparación de las condiciones de operación de las diversas resinas utilizadas para la recuperación de los sistemas Cu/CN y cianuro libre.	<b>12</b>
<b>Tabla 2.2.</b>	Procesos de electrorecuperación del cobre en medios alcalinos de los efluentes del proceso de cianuración.	<b>17</b>
<b>Tabla 5.1.</b>	Propiedades Texturales de la Sílica gel, Carbón activado, UGM y la UGM-triam.	<b>33</b>
<b>Tabla 5.2.</b>	Propiedades texturales de los materiales adsorbidos con cobre	<b>43</b>

## Índice de Figuras

Figura No.	DESCRIPCIÓN	Pág. No.
<b>Figura 3.1.</b>	Diagrama de Distribución de los complejos Cu-CN, en función de: (a) pH y (b) la relación CN:Cu en el sistema.	<b>18</b>
<b>Figura 3.2.</b>	Cinéticas de adsorción de los complejos Cu-CN en carbón activado de acuerdo a XXX y col.	<b>19</b>
<b>Figura 3.3.</b>	Comparación de la capacidad de remoción del Cu de la SiO <sub>2</sub> y SiO <sub>2</sub> -Ph del efluente de cianuración del mineral de Peña de Bernal.	<b>21</b>
<b>Figura 3.4.</b>	(a) Isotermas de adsorción de Cu(I) de soluciones Sintéticas de Cu-CN con la UGM- <i>triamin</i> ; (b) % de remoción De Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM- <i>triamin</i> .	<b>22</b>
<b>Figura 3.5.</b>	Cinética de adsorción de Cu(I) y destrucción del cianuro libre en una solución sintética de CuCN con una concentración inicial de 152.3 ppm de Cu(I) con la UGM- <i>triamin</i>	<b>23</b>
<b>Figura 3.6.</b>	Mecanismo de adsorción del Cu(I) en sistemas de Cu-CN con la UGM-triam, de acuerdo a Arenas y col.	<b>24</b>



<b>Figura 4.1.</b> Sistema de reacción para la obtención de los alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol (precursores de la UGM- <i>triamin</i> )	<b>26</b>
<b>Figura 4.2.</b> Sistema de reacción para la obtención de la UGM- <i>triamin</i> .	<b>27</b>
<b>Figura 5.1.</b> FTIR del carbón activado, silica gel, UGM y la UGM- <i>triam</i> .	<b>29</b>
<b>Figura 5.2.</b> (a) Espectro de RMN CP-MAS de $^{13}\text{C}$ ; (b) Espectro de RMN CP-MAS de $^{29}\text{Si}$ .	<b>30</b>
<b>Figura 5.3.</b> MEB de la UGM: (a) 3000 aumentos y (b) 14000 aumentos y MEB de la UGM- <i>triamin</i> . (c) 3000 aumentos y (d) 11000 aumentos.	<b>32</b>
<b>Figura 5.4.</b> MEB de (a) Carbón activado y (b) silica gel utilizado en los estudios de adsorción de Cu(I).	<b>32</b>
<b>Figura 5.5.</b> Isotermas de Adsorción-desorción de (a) UGM, UGM- <i>triam</i> , Silica gel y Carbón activado y (b) Isotermas de Adsorción-desorción de los materiales UGM, UGM- <i>triam</i> y Carbón activado	<b>33</b>
<b>Figura 5.6.</b> Análisis de la distribución del tamaño de poro mediante el modelo BJH.	<b>34</b>
<b>Figura 5.7.</b> Comparación de las propiedades texturales de la UGM y la UGM- <i>triam</i> : (a) isotermas de adsorción y (b) Distribución del tamaño de poro de acuerdo al modelo de BJH.	<b>35</b>
<b>Figura 5.8.</b> Comparación de las propiedades texturales de la UGM- <i>triam</i> y la UGM- <i>triam</i> - $\text{NH}_3$ . (a) Isotermas de Fisisorción y (b) Distribución del Tamaño de Poro por BJH.	<b>35</b>
<b>Figura 5.9.</b> DDE de las especies de Cu-CN en la solución stock de trabajo, Determinados en HSC Chemistry 6 V. 6.12.	<b>38</b>
<b>Figura 5.10.</b> Evaluación de la capacidad de adsorción de Cu(I) en sistemas de Cu-CN con una relación molar Cu:CN de 1:3 con la UGM, UGM- <i>triam</i> , Sílica Gel y Carbón Activado con $[\text{O}_2]= 6.8$ ppm	<b>38</b>
<b>Figura 5.11.</b> (a) Ajuste a un modelo de segundo pseudo-orden para la cinética de adsorción de Cu(I) con la UGM- <i>triam</i> , UGM, Silica gel y	<b>39</b>

Carbón Activado y (b) resumen de los parámetros cinéticos del modelo.

**Figura 5.12.** Determinación del cianuro total en el sistema durante el proceso de adsorción de Cu(I). **40**

**Figura 5.13.** Caída de la concentración del cianuro libre en el sistema la, durante la adsorción de Cu(I). **41**

**Figura 5.14.** Cinética de remoción de  $\text{CN}^-$  libre. **41**

**Figura 5.15.** SEM-EDS de los materiales adsorbidos con cobre. **42**

**Figura 5.16.** Estudios de Fisorción de los materiales adsorbidos con cobre. **44**

**Figura 5.17.** Estudios de FTIR comparativos del CuCN,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y KCN. **45**

**Figura 5.18.** FTIR comparativos de los materiales adsorbidos con Cu(I): (a) Silica Gel, (b) Carbón Activado, (c) UGM y (d) UGM-triam. **46**

**Figura 5.19.** Estudios de FTIR de las soluciones remanentes del proceso de adsorción de Cu(I) con la UGM, carbón activado y silica gel. **47**

**Figura 5.20.** Espectros de FTIR de la disolución remanente del  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  después de la adsorción del Cu(I) con la UGM-triam (a) y Espectro de FTIR comparativo entre la solución remanente de la adsorción de Cu(I) con la UGM-triam y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . **47**

**Figura 5.21.** Efecto de la concentración del oxígeno en la destrucción del cianuro con la UGM-triam. **50**

**Figura 5.22.** Espectros comparativos de FTIR del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y la solución residual después del estudio de destrucción de cianuro con KCN y la UGM-triam. **51**

**Figura 5.23.** Efecto de la concentración del oxígeno en la adsorción de Cu-CN con la (a) UGM, (b) Silica Gel y (c) con carbón activado. (a', b' y c') Efecto de la concentración del oxígeno en la concentración de cianuro libre en el sistema y (a'', b'' y c'') Efecto de la concentración **52**

del oxígeno en la concentración del cianuro total en el sistema.

## Índice de Esquemas

<b>Esquema No.</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>Pág. No.</b>
<b>Esquema 2.1.</b>	Equilibrios de Formación de los complejos Cu-CN en medio acuoso.	<b>6</b>
<b>Esquema 3.1.</b>	Mecanismo de adsorción de acuerdo a Dai y col. los complejos $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ y $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ en carbón activado.	<b>19</b> de
<b>Esquema 3.2.</b>	(a) HMOS poliaminofuncionalizado (SG(1)-TPA-propil) propuesto por Tavlarides y col. para la remoción de Cu(I) Mecanismo de adsorción de los complejos de Cu-CN con el SG(1)-TPA-propil.	<b>20</b> y (b)
<b>Esquema 3.3.</b>	Síntesis de la Sílice Mesoporosa Poliamino funcionalizada (UGM-triam)	<b>22</b>
<b>Esquema 5.1.</b>	Representación de un material mesoporoso funcionalizado (análogo de UGM-triamin) y esquema del mecanismo nanoscópico inómicamente controlado denominado “efecto de compuerta” molecular.	<b>35</b>
<b>Esquema 5.2.</b>	Posible esquema de adsorción del Cu(I) en sistemas Cu-CN con la silica gel, carbón activado, la UGM y la UGM-triam.	<b>42</b>
<b>Esquema 5.3.</b>	Posible mecanismo de adsorción del Cu(I) con la silica gel, la UGM y el carbón activado (a) y la UGM (b).	<b>53</b>
<b>Esquema 5.4.</b>	Posible mecanismo de destrucción del cianuro del sistema con la UGM-triam.	<b>54</b>

# Capítulo I

## Introducción

Dentro de la recuperación de metales preciosos (oro y plata) la cianuración es uno de los principales procesos que se utilizan en México y en el mundo. Este proceso inventado en la última década del siglo XIX, pronto adquirió mucha importancia en el beneficio de los minerales auroargentíferos. En México se instalaron un gran número de plantas de cianuración, por ejemplo en Pachuca, Guanajuato, Chihuahua, Sonora y otros lugares tradicionalmente mineros. [1]

Para que el proceso de cianuración este correctamente aplicado, debe instalarse en minas auroargentíferos localizados en la zona de oxidación, ya que en la zona de sulfuros, se ha demostrado que la flotación suele ser más económica y eficiente. Este proceso es relativamente simple y económico, consiste básicamente en colocar durante un periodo de tiempo determinado (hasta 72hrs), la mena en contacto con una disolución básica de NaCN en presencia de O<sub>2</sub>, 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 ésta pueden ocurrir un gran número de reacciones colaterales, las cuales básicamente causan la pérdida del cianuro (cianicidas) o bien desfavorecen la disolución del metal. Por ejemplo, especies tales como el ion sulfuro, antimonio y arsénico retardan la disolución de los metales preciosos [2]; mientras que las sales de metales como el plomo y talio en concentraciones bajas de 10mg/L, incrementan la velocidad de disolución del metal precioso [3-5]. Estos ejemplos, muestran que el proceso de cianuración es fuertemente dependiente de las impurezas y condiciones de operación.

Una de las especies que ocasionan reacciones cianicidas (consumidoras de cianuro) y que afectan en gran medida este proceso, es la presencia de especies

de cobre en las menas, este metal presenta una velocidad de cianuración mayor a la del oro y la plata, lo que provoca un alto consumo de cianuro en el sistema además de una serie de problemas en la recuperación de los metales preciosos, es por ello que menas con un contenido de cobre ( $\geq 0.5\%$ ) no son cianuradas [6].

Entre los problemas que ocasiona el Cu en el proceso de Cianuración se encuentran por ejemplo:

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.
3. Alta presencia de cobre en la recuperación del metal. En este punto se obliga a procesos de purificación del metal, mediante procesos de refinación que elevan considerablemente el costo del proceso.
4. El fouling de las soluciones que impide la recirculación de ésta en el proceso y obliga a su desecho en presa de jales. [6-11]

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 extractiva. Como alternativas posibles para el beneficio de este tipo de menas se han propuesto las siguientes:

1. Proceso de destrucción del sistema Cu-CN, en los cuales se oxida el  $\text{CN}^-$  a  $\text{CON}^-$  y el cobre es precipitado con  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . [6]
2. Procesos de recuperación y recirculación del cianuro: se ha planteado la recuperación del cianuro mediante procesos AVR (acidificación, volatilización y reneutralización) y el SART (sulfidización, acidificación, reciclaje y espesamiento) [6-9], también se ha sugerido la recuperación del cobre y/o el cianuro libre mediante procesos de extracción selectiva con aminas y tioureas, carbón activado y resinas de intercambio iónico. [6-11]

Recientemente se han propuesto el uso de materiales adsorbentes de sílice como posibles adsorbentes de los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{1-x}$  [12,13]. En estos

trabajos, los materiales porosos de sílica permiten la remoción de Cu(I) en los efluentes de cianuración hasta en un 90% [13]; sin embargo estos materiales no han mostrado una buena selectividad por el cobre. El uso de materiales mesoporosos de sílica poli-amino funcionalizado favorece la adsorción del cobre en los materiales a pH de 4.1, con una óptima capacidad de adsorción de 0.365-0.685mmol.g<sup>-1</sup>, la adsorción del cobre en estos sistemas se lleva a cabo por un mecanismo de intercambio iónico; sin embargo estas condiciones de pH de operación se encuentran muy por debajo de las condiciones de operación en los procesos de cianuración de minerales [12-14], por lo que la búsqueda de materiales que permitan la remoción de estos complejos bajo las condiciones normales de cianuración sigue siendo un tema de estudio.

Nuestro grupo de trabajo ha estudiado la remoción de Cu(I) y Cu(II) en sistemas acuosos con materiales híbridos poliamino funcionalizados de sílica denominados UGM-triamin, obtenidos mediante procesos no acuosos y precursores poco convencionales como son los alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol y sílica [15]. Estos trabajos han demostrado la capacidad de tales materiales para la remoción de Cu(I) con una capacidad máxima de 7.54 mg/g [16]. Dichos estudios mostraron que la adsorción del cobre con este material se lleva a cabo en combinación con la destrucción del cianuro libre del sistema, por lo que se considera que el oxígeno del medio podría ser la especie oxidante en dicho proceso y que posiblemente la especie absorbible de cobre sea Cu (II) [16]; pese a los estudios ya realizados el mecanismo de la adsorción de cobre y destrucción de cianuro en este proceso no es claro, por lo que el presente proyecto involucra el estudio fisicoquímico del efecto del oxígeno en el proceso de adsorción del cobre y en la destrucción del cianuro libre del sistema.

Particularmente la importancia del oxígeno en la disolución del oro y la plata debe ser enfatizada, este es la especie química que permite la oxidación del metal M<sup>0</sup> a M<sup>+</sup> (M=Au o Ag). Si bien se han usado agentes oxidantes como el peróxido de sodio, permanganato de potasio, bromo y cloro, una aireación adecuada dará resultados tan buenos como aquellos logrados por oxidantes químicos, a un bajo

costo. La cantidad de oxígeno disuelto en soluciones diluidas depende de cuatro factores:

- 1) La altitud (presión barométrica)
- 2) La temperatura de la solución
- 3) El tipo e intensidad de agitación
- 4) La fuerza iónica de la solución

A bajas concentraciones de cianuro la presión de oxígeno no tiene efecto sobre la velocidad de disolución del oro. Sin embargo, a elevadas concentraciones de cianuro, donde la velocidad de disolución es independiente de la concentración del solvente, la velocidad de reacción depende de la presión de oxígeno.

El uso del oxígeno puro en la cianuración ha sido estudiado desde 1950, pero su primera aplicación industrial fue en 1983, para la cianuración a presión. En la actualidad muchas plantas Sudáfricanas usan oxígeno puro durante la cianuración. Con una oxigenación eficiente, se espera incrementar la velocidad de cianuración (ahorrando costos de capital) y la recuperación de oro, además de disminuir el consumo de cianuro (por la destrucción de especies cianicidas presentes) [17]. Mientras más largo sea el tiempo de cianuración requerido para alcanzar una recuperación deseada de una MENA de oro, mayor es la capacidad requerida de los tanques de lixiviación, y por tanto, mayor el costo de capital de la planta. En la práctica, se encuentra que el tiempo de residencia en plantas de oro, varía en un amplio rango (10 a 72 horas).

La velocidad de disolución no sólo depende de la velocidad de reacción química en la interface sólido-líquido, sino que también de la velocidad de transferencia de masa entre las fases. Esto implica que la velocidad también dependerá del área de la interface de reacción, la cual se reduce constantemente durante la disolución del oro. [2,3,18] Está entonces comprobado que la presencia de oxígeno acelera la disolución. En pruebas de laboratorio, la rapidez de disolución cambia de 0.04 mg/cm<sup>2</sup>/hora a 2.36 mg/cm<sup>2</sup>/hora teniendo un 99.5% de oxígeno requerido.

## HIPÓTESIS DEL PROYECTO

Este trabajo, pretende evaluar el efecto de la concentración del oxígeno en la adsorción y destrucción de cianuro en los sistemas de Cu-CN con materiales mesoporosos poliaminofuncionalizados denominados UGM-triam. ***Se considera que dicha destrucción del cianuro, depende de la concentración del oxígeno en el sistema y que es este el principal agente oxidante en la destrucción del cianuro.***

## OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO

Demostrar la capacidad de destrucción del cianuro con la UGM-triamin y otros materiales adsorbentes así como la elucidación del mecanismo de oxidación del cianuro en este sistema. Se pretende determinar el efecto del oxígeno en el proceso de adsorción del cobre y la destrucción del cianuro con dicho material; así como evaluar la capacidad de adsorción de Cu(I) y posible oxidación del cianuro en materiales adsorbentes de sílice como son la UGM, silica gel y un adsorbente clásico como es el carbón activado.

## OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1.-Evaluar el proceso de adsorción de Cu (I) en sistemas sintéticos de Cu-CN en ausencia de oxígeno y bajo concentraciones moderadas de éste con la UGM, UGM-triamin, silica gel y carbón activado.
- 2.-Evaluar la capacidad de carga máxima de Cu(I) en materiales adsorbentes como la silica gel, la UGM y el carbón activado con soluciones sintéticas de Cu-CN.

## JUSTIFICACION Y ALCANCE DEL PROYECTO

Tanto en México como en el mundo las menas de oro y plata frecuentemente se encuentran asociadas con minerales de cobre, como son la covelita y calcopirita entre otras. La presencia del cobre en estos minerales provocan diversos problemas durante la recuperación de los metales preciosos, tales como un alto consumo de reactivos y baja calidad del dore en el procesos de precipitación de oro [5], esto obliga a la búsqueda de alternativas que permitan el beneficio de estos minerales, lo que potencializaría la industria minero-metalúrgico con dichos problemas.



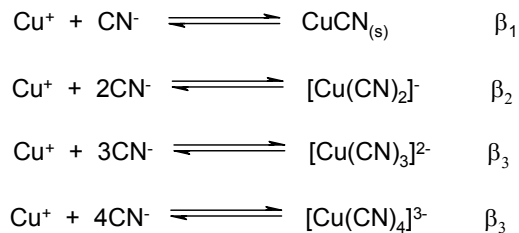
La propuesta de investigación que se muestra en este proyecto, pretende mostrar una posible alternativa de tratamiento para este tipo de efluentes, permitiendo la recuperación del oro y la plata con minerales con alto contenido de cobre, mostrando así una ruta económicamente favorable para el procesamiento de estos minerales.

## Capítulo II

### Cianuración de menas con alto contenido de cobre

Como ya se ha mencionado, la cianuración de menas con un contenido  $\geq 0.5$  % de Cu, es poco viable, esto debido a los diversos problemas que este metal ocasiona en el proceso de cianuración; problemas tales como:

1.- Alto consumo de cianuro: esto es debido a que la velocidad de cianuración del cobre es superior a la velocidad de cianuración de los metales preciosos, cianurándose inicialmente el cobre presente en el mineral y sumando el hecho de que el cobre forma complejos con alto contenido de cianuro, tal como se muestra en el esquema 2.1, consumiendo hasta cuatro moles de cianuro por cada mol de cobre presente en el mineral, favoreciendo el consumo del reactivo en el sistema.



**Esquema 2.1.** Equilibrios de formación de los complejos Cu-CN en medio acuoso.

2.- Alto consumo de Zn en el proceso Merrill-Crowe. El proceso de sedimentación de los metales preciosos con zinc, involucra un consumo extra del reactivo por la reducción del cobre presente en el efluente de cianuración.

3.-La presencia de cobre en la recuperación del metal. La presencia de cobre en el dore obtenido a partir de la sedimentación de este o en procesos de electrorecuperación, provocan la contaminación del metal precioso obligando a una refinación de éste, aumentándose el costo en la obtención de los metales preciosos.

4.-El fouling de las soluciones que impide la recirculación de ésta en el proceso y obliga a su desecho en presa de jales. Estas soluciones con frecuencia presentan un alto contenido de cianuro, lo que la obliga a su confinamiento en presa de jales y la previa destrucción de esta especie, aumentándose el costo del proceso.

Estos problemas han obligado a la búsqueda de tratamientos que permitan el procesamiento de estos minerales; se ha propuesto la lixiviación selectiva de las menas y la remoción del cobre de dichos efluentes, así como la recuperación del cianuro del sistema para su factible recirculación en el proceso. Entre las alternativas de tratamiento para el procesamiento de estas menas, se encuentra:

1) **Uso de tecnologías de segregación de menas.** En esta metodología se realiza el minado selectivo de menas con bajo contenido de cobre, separándolo de las menas de alto contenido de cobre; en este proceso se tratan únicamente menas con contenidos inferiores al 0.5 % de cobre. La flotación de este tipo de menas produce concentrados con alto contenido de oro-cobre, que son refinados por fundición; en algunos casos las colas de flotación con bajo contenido de cobre, permiten la recuperación del oro y la plata por procesos de cianuración. Algunas minas en el mundo que llevan a cabo estos procesos son la mina de Telfer Gold Mine, Browns Creek Mine y Boddington en Australia, Grasberg-Ertsberg en Indonesia y el Indio y Candelaria en Chile [6].

2) **Lixiviación selectiva.** Este proceso propone la lixiviación del cobre presente en la mena antes de la cianuración del oro. Se han propuesto sistemas de cloro o amonio como lixiviantes [19]. Este proceso sin embargo es poco costoso sobre todo al tratar menas con alto contenido de cobre, particularmente menas de sulfuro que favorecen un alto consumo de reactivos, así como la necesidad de una neutralización del sistema previo al proceso de cianuración. En este sentido, se han propuesto sistemas de cobre-amonio-cianuro, para lixiviación de menas con alto contenido de cobre, estos sistemas han mostrado un bajo consumo de cianuro y una alta selectividad por la lixiviación del oro sobre el cobre; sin embargo, la velocidad de lixiviación del oro es muy inferior a la velocidad de

lixiviación con cianuro libre y el uso del amoníaco en este sistema implica problemas ambientales y de salud. Otros sistemas de lixiviación selectiva, implican el uso de  $\text{Br}_2$  y tiourea; en todos los casos estas propuestas solo han sido estudiadas a nivel de laboratorio y no se han aplicado en planta [6,10, 19-23].

**3) Procesos de destrucción de Cu-CN.** La metodología más ampliamente utilizada; este proceso involucra el uso del  $\text{SO}_2$  u otra fuente de sulfito durante el proceso de cianuración. El  $\text{SO}_2$  y el  $\text{O}_2$  del medio, reacciona con los complejos de Cu-CN provocando la oxidación del cianuro a cianato y la precipitación del cobre como hidróxido. Algunos procesos alternativos para la destrucción de los complejos Cu-CN incluyen la cloración en medio alcalino, el uso de peróxido de hidrógeno (Proceso Degussa), oxidación electroquímica, biodegradación, ultrasonido y fotólisis [23-26].

**4) Recuperación de cianuro.** Estos procesos ofrecen beneficios económicos y ambientales, suelen ser procesos más atractivos que los procesos de destrucción de cianuro; estos procesos involucran la recuperación del cobre y/o el cianuro del sistema. Algunos de estos procesos son el AVR (acidificación, volatilización y reneutralización) y el SART (sulfidización, acidificación, reciclaje y espesamiento) [6,9].

### **2.3.-Procesos de recuperación de Cu-CN**

Las alternativas que se han propuesto para la recuperación del cobre de los efluentes de cianuración y la sucesiva recirculación del cianuro al sistema, incluyen procesos de extracción sólido-líquido, extracción con solventes orgánicos, el uso de membranas de filtración, así como el uso de resinas de intercambio. A continuación se resumen dichas propuestas.

### **2.3.1.- Procesos de separación sólido-líquido**

Los procesos para la recuperación del cobre y/o cianuro de los efluentes, puede llevarse a cabo mediante procesos de extracción sólido-líquido o por procesos de adsorción.

Los procesos de separación sólido-líquido, implican la separación física del sólido mediante procesos de filtración o decantación y la clarificación del efluente por metodologías AVR o SART. Estos procesos implican un alto capital y costo de operación, dificultades para la decantación y un alto consumo de agua [6].

### **2.3.2.-Recuperación de cobre-cianuro por adsorción (resinas de intercambio iónico, materiales adsorbentes).**

Se han estudiados diversos materiales adsorbentes para la recuperación del cobre-cianuro de los efluentes de cianuración, sin embargo los adsorbentes planteados muestran baja capacidad de adsorción y nula selectividad para la recuperación del cianuro, algunos de los adsorbentes que se han propuesto son:

a) **Carbón activado.** Este material ha sido utilizado para la recuperación de oro desde 1890 y desde 1980 es el adsorbente más utilizado para esta finalidad [6]. En el caso de menas con alto contenido de cobre, es poca la selectividad de adsorción del oro sobre el cobre. Los complejos de cobre-cianuro son adsorbidos en la superficie del material, mediante atracciones electrostáticas con los cationes adsorbidos en el carbón, tales como  $\text{Ca}^{2+}$ , presentando la siguiente afinidad de adsorción;  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} >> [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{3-}$  [6,7,11,26,27]. Los sistemas con alto contenido de cianuro libre favorecen la presencia de los complejos de Cu-CN poco adsorbibles, mientras que a baja concentración de cianuro libre la adsorción del oro en este material se ve fuertemente competitiva por la adsorción de los complejos Cu-CN.

b) **Pre CIL/CIP (Proceso Sceresini).** Este proceso está basado en el principio de la remoción de los complejos de cobre-cianuro a etapas cortas de lixiviación, con bajo contenido de cianuro, lo que desfavorece la lixiviación del oro y favorece la adsorción de estos complejos sobre carbón activado. Posteriormente, es acondicionado el circuito bajo las condiciones óptimas para la cianuración; el cobre adsorbido sobre el carbón activado es removido de este bajo condiciones de cianuro moderados y el oro es recuperado por el carbón activado del sistema. El proceso Sceresini, ofrece una reducción del cobre en el sistema de cianuración y minimiza la competencia en el proceso de adsorción del oro en el sistema, sin embargo este sistema no ha sido eficazmente llevado a nivel de planta [6,28,29].

c) **Resinas de intercambio iónico.** Las resinas de intercambio iónico, han sido utilizadas para la recuperación del oro de sus efluentes de cianuración, sin embargo estas muestran poca selectividad, adsorbiendo todos los iones metálicos presentes en el sistema, por lo que la recuperación de los metales preciosos mediante estos procesos, se lleva a cabo a través de una elución selectiva; la elución con cianuro de sodio permite la recuperación del cobre y hierro del sistema, seguido por la recuperación del zinc y níquel mediante ácido sulfúrico y por último la recuperación del oro y la plata se lleva a cabo mediante su elución con tiourea [6,30-32]. El reto en este proceso, es la obtención de resinas selectivas para los metales preciosos.

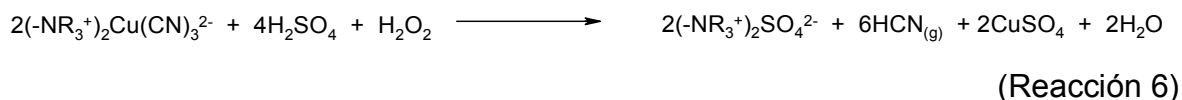
d) **Proceso Augment.** Este proceso ha sido utilizado para la recuperación de cianuro libre, utilizando resinas de intercambio aniónico, donde el cianuro es recuperado como HCN, por la elución con eluentes ácidos. En este proceso la recuperación del cobre de la resina es complicada ya que los complejos Cu-CN son precipitados en los poros de la resina durante la regeneración de la resina [6,33,34]

e) **Proceso Hannah.** Este proceso usa convencionalmente una resina de intercambio, la cual permite la recuperación del cianuro libre por encima del 90%, el proceso Hannah, es aun comercialmente utilizado [6,35]

f) **Proceso Vitrokele.** Vitrokele 912, es una resina que ha sido utilizada por Tallon Metal Technologies Inc. para la recuperación de oro, esta resina ha sido utilizada para la recuperación de los diversos sistemas Metal-Cianuro y su regeneración se lleva a cabo con ácido sulfúrico. Sin embargo, el proceso Vitrokele, falla cuando los efluentes del proceso tienen altos contenidos de cobre ( $\geq 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), en donde la alta carga del cobre en la resina impide la elución completa de este metal, aún bajo condiciones de alta concentración de cianuro/sosa ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCN}$  y  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ ). El mayor problema que genera el cobre en este sistema, es la contaminación del oro con el cobre durante su electro-recuperación [6].

g) **Procesos de elución selectiva.** Después del fracaso con el proceso Vitrokele, se propuso una elución selectiva del cobre, bajo condiciones oxidativas fuertes. Se propuso el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , para producir  $\text{HCN}_{(\text{ac})}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , que es separado por procesos convencionales de extracción de solventes, electrorecuperación o precipitación (Reacción 6).

h)



Este proceso favorece la elucción selectiva del cobre, sin embargo implica:

- 1) Pérdida de cianuro por la oxidación de este durante a la elución oxidativa.
- 2) Degradación de la capacidad de la resina por las condiciones oxidativas de la elución del cobre.
- 3) Reducción en la capacidad neta de operación de la resina por la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  cuando los efluentes presentan alto contenido de hierro.

Estas desventajas, muestran la necesidad de la búsqueda de condiciones de elución menos drásticas que permitan la elución del cobre sin provocar la oxidación del cianuro, ni la pérdida de la capacidad de adsorción de la resina [35,36].

i) **Procesos de elución con cloruros.** Una medida para mejorar el proceso de elución del cobre de las resinas de adsorción o intercambio iónico, ha sido el uso de disoluciones con pH entre 10-11. En esta propuesta se propone un prelavado de la resina cargada con NaCN 1 M, seguida de la elución con soluciones 4 M de NaCl. Este sistema de elución, ha permitido la remoción de hasta el 90% del cobre cargado en la resina, además de disminuir los volúmenes de elución [38,39].

Los procesos anteriormente citados, muestran diferentes alternativas en el uso de diversas resinas de intercambio iónico, que permitan la recuperación del cianuro libre o bien la remoción del cobre del sistema; en algunos casos cuando la resina de intercambio no permite la recuperación del cianuro libre, se puede proponer el uso de una segunda resina que permita la adsorción del cianuro como un cianuro metálico, como por ejemplo se puede utilizar el  $Zn(OH)_2$  para estos fines. En la Tabla 2.1, se resumen las condiciones de uso de las diversas resinas de intercambio que se han propuesto para la recuperación del cobre y cianuro del proceso de cianuración [38,39].

**Tabla 2.1.** Comparación de las condiciones de operación de las diversas resinas utilizadas para la recuperación de los sistemas Cu/CN y cianuro libre. [6]

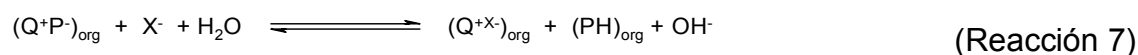
Proceso	Augment	Vitrokele	Elución Selectiva	Elución con cloruros
Recuperación del cianuro libre	Media (CuCN)	Limitada	Limitada	Limitada
Sistema de Elución	Cianuros de cobre	NaCN+NaOH	$H_2O_2 + H_2SO_4$	NaCN/NaCl
Reactivo de regeneración de la resina	$H_2SO_4$	$H_2SO_4$	Na	Na
Limitaciones	Choque osmótico y rompimiento de la resina	Pobre elución del cobre, rompimiento de la resina, uso de procesos AVR, Choque Osmótico	Oxidación del cianuro, perdida de la capacidad de adsorción de la resina, choque osmótico	Gasto extra de cianuro.
Nivel de Aplicación	Planta Piloto	Comercial	Planta Piloto	Laboratorio



### 2.3.3.-Procesos que involucran la recuperación del cobre y cianuro

Otros procesos que se han utilizado para eliminar la concentración del cobre de los efluentes de cianuración o para la recuperación del cianuro del proceso, son los procesos de extracción con solventes, el uso de membranas y los procesos de acidificación-sulfidación. Estos procesos ofrecen una alternativa al uso de columnas de adsorción, mediante el uso de resinas de intercambio iónico y carbón activado.

**a) Extracción con disolventes.** Alguno de los sistemas de extracción con disolventes, han sido propuestos para la recuperación de los complejos Cu-CN. Davis y col. propusieron el uso de extractantes, tales como el LIX 7820, mezclas de aminas cuaternarias como el Aliquat 336 y 4-nonilfenol, para concentrar cobre en un rango de concentraciones de 470-630 mM de soluciones con concentraciones de 16 mM de cobre y 65 mM de NaCN, proponiendo la separación del cobre del cianuro mediante procesos SART (sulfidación, acidificación, reciclaje y engrosamiento) o AVR (acidificación, volatización y reneutralización). Algunos extractantes, tales como el Aliquat 336 han mostrado baja eficiencia en la extracción de los complejos de Cu-CN a pH elevados en el sistema, en este caso la adición del nonilfenol es usado para favorecer la presencia de la sal cuaternaria de amonio a pH elevados (>10). Los sistemas de extracción con disolventes, implican reacciones en equilibrio entre la fase extractante y el cianocomplejo de cobre vía un mecanismo de intercambio iónico, similar al presente en las resinas de intercambio iónico (Reacción 7). [6, 8, 10,40-42].



Donde  $Q^+$ , representa la sal cuaternaria de amonio, PH el nonilfenol protonado y  $X^-$  el cianocomplejo de cobre por extraer. Extractantes tales como el LIX 7820 o LIX 79520, muestran una alta eficiencia en la extracción del cobre (99.8 %) con concentraciones bajas del metal de 1.6 mM (106.6 ppm); dicha

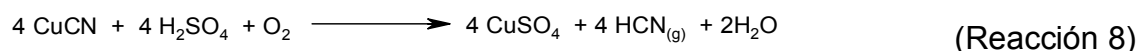
eficiencia disminuye con la concentración del metal hasta en un 35% con concentraciones de cobre de 7.9 mM (501.96 ppm). Otro factor que disminuye considerablemente la eficiencia de la extracción de estos extractantes es la relación Cu:CN que no puede ser superior de 5 [6, 8, 10,40-42].

**b) Membranas.** Las membranas como una interface selectiva para la separación de agentes químicos entre dos fases, es una tecnología ampliamente utilizada en aplicaciones médicas y en el tratamiento de aguas industriales; estas aplicaciones hacen atractivo el uso de membranas para la separación del cianuro y del cobre de los efluentes de cianuración; sin embargo esta aplicación está limitada a que el efluente esté libre de sólidos o precipitados.

El uso de membranas, como es en el caso del HW Process Technologies, Inc. (HWPT-EMSTM) ha permitido la recuperación tanto del cobre como del cianuro; estas membranas permiten la separación de sales multivalentes (complejos de cobre-cianuro) de sales monovalentes (cianuro, ciano complejos de oro y plata), vía mecanismos de nanofiltración. El cobre puede ser recuperado del efluente, mediante procesos AVR o de electrorecuperación. Este proceso ha sido estudiado a nivel de planta piloto, en las minas del estado de Durango, una de las problemáticas que presenta esta propuesta es la pérdida de la eficiencia de la membrana por la precipitación de sales de calcio, tales como sulfatos o carbonatos, lo que obliga que el efluente antes de ser tratado por nanofiltración deba ser tratada por resinas de intercambio para la reducción de la concentración del calcio en al menos 150 ppm de Ca [6, 43].

**c) Procesos de acidificación-volatización.** Los procesos de acidificación implican la recuperación del cianuro como ácido cianhídrico a pH bajos, permitiendo la descomposición de los complejos Cu-CN. La adición de suficiente ácido permite la precipitación del cobre como CuCN u otros complejos de Cu-CN dependiendo de la composición del efluente. La composición final del precipitado depende del pH de acidificación y de la composición de la mena, favoreciéndose

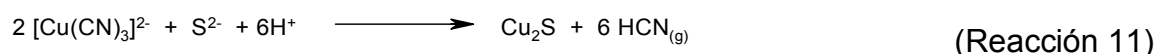
la formación del  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  a pH de 4, el  $\text{CuCN}$  a pH de 3 y el  $\text{CuSCN}$  a pH menores de 2. La formación del  $\text{CuCN}$  en este proceso, provoca una pequeña pérdida de CN en el sistema, por lo que Sceresini y Richardson en 1991, propusieron digerir el  $\text{CuCN}$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en presencia de  $\text{O}_2$ , lo cual permite la recuperación del  $\text{HCN}_{(g)}$ , de acuerdo a la siguiente reacción (Reacción 8). Este sistema fue propuesto para el tratamiento del  $\text{CuCN}$  en el proceso Sceresini en el 2005 [6,9].



El proceso de volatilización, toma como ventaja la formación del cianuro de hidrógeno ( $\text{HCN}$ ) en los procesos de acidificación, este es burbujeado a una solución alcalina, para su recuperación. Esta metodología se encuentra planteada en el proceso AVR y en los procesos de recuperación de cianuración (CRP). Una problemática de los procesos de volatilización, es la lenta cinética de la volatilización y su alta energía; algunos autores han indicado que el uso de diversas velocidades de flujo de aire favorece la volatilización del  $\text{HCN}$  [6] (Reacción 9 y 10), así como el uso de temperaturas moderadas permite un mayor rendimiento en la recuperación del cianuro.



**d) Sulfidación.** La sulfidación, es una alternativa para evitar la formación del  $\text{CuCN}$ , durante el proceso de acidificación, en la recuperación del cianuro, en estos casos se utiliza una fuente de sulfuro como del  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ , o el  $\text{H}_2\text{S}$  para producir el sulfuro de cobre de acuerdo a la siguiente reacción (Reacción 11). [6]

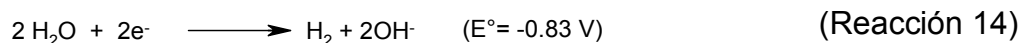
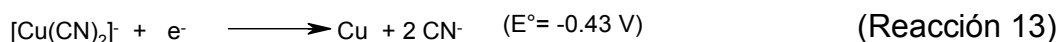
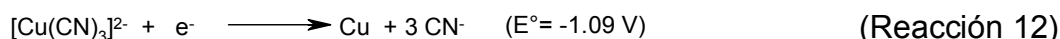


Los procesos de sulfidación, como es el proceso SART, permiten potencialmente una mayor recuperación del cianuro y del cobre del sistema, sin embargo un

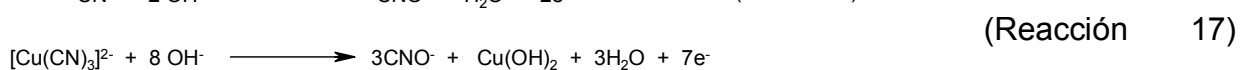
exceso de sulfuro en el sistema puede favorecer la oxidación del cianuro a cianato, desfavoreciendo la recuperación de este. Otra de las limitantes de este sistema es el costo en la generación del Na<sub>2</sub>S o NaHS en el sistema, el cual puede producirse mediante procesos bioquímicos que lo favorecen [6,44].

**e) Electrorecuperación.** Los procesos de electrorecuperación, son ampliamente utilizados para la recuperación de metales en diversos procesos hidrometalúrgicos. En el caso de la electrorecuperación del cobre a partir de sus complejos cobre-cianuro, las reacciones catódicas y anódicas involucradas se muestran a continuación (Reacciones 12-14 y 15-17). [6]

### **Reacciones Catódicas**



### **Reacciones Anódicas**



Los procesos de electro-recuperación, pueden realizarse tanto en medio alcalino como en condiciones ácidas. En el caso de los procesos de cianuración de oro y plata, el interés en la recuperación no solo es por el cobre, en estos procesos se busca la recuperación del cianuro y del cobre simultáneamente; en los procesos de electro-recuperación en medio básico es usual el uso de una membrana de intercambio iónico que permita la separación del cátodo del ánodo y evite la oxidación anódica del cianuro en el proceso anódico. Estos procesos, presentan como desventaja una baja eficiencia en el consumo de energía y de corriente, así como la necesidad del uso de una membrana de intercambio [6].

En la Tabla 2.2, se resumen las condiciones de algunas de las investigaciones propuestas para la electro-recuperación del cobre en medio alcalino. La baja eficiencia de la corriente en la electro-recuperación del cobre, puede soportarse realizando el proceso en medio ácido, lo cual favorece la presencia del  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  que es la especie de cobre-cianuro más electroactiva y se minimiza la evolución de hidrógeno en el sistema [6,44]. Bajo estas condiciones la electrorecuperación del cobre se lleva a cabo a un pH óptimo de 5, utilizando un buffer de acetatos, que minimiza el cambio del pH en la superficie del electrodo, así mismo las condiciones ácidas favorecen la eficiencia de la corriente en un 90-100% y un consumo promedio de energía de  $0.85\text{-}1.0 \text{ KWh}(\text{KgCu})^{-1}$ .

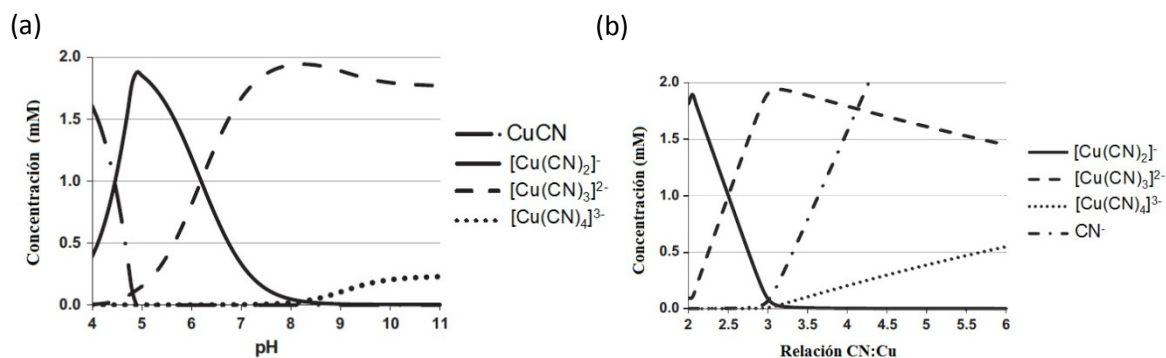
**Tabla 2.2.** Procesos de electrorecuperación del cobre en medios alcalinos de los efluentes del proceso de cianuración. [6, 44,45]

<b>Propuesta</b>	<b>Lemos y col</b>	<b>Wang y col.</b>	<b>Lu y col.</b>	<b>DuPont</b>
<b>Cu (mM)</b>	10	195	15-30	80
<b>CN:Cu</b>	3.5	4.4	3-9	2.9
<b>Temp (°C)</b>	Ambiente	50	40	Ambiente
<b>Densidad de corriente (<math>\text{A}\cdot\text{m}^{-2}</math>)</b>	0.185	7.5	-	-
<b>% recuperación Cu/h</b>	99/5	68/8	40/-	25/-
<b>Eficiencia de la corriente (%)</b>	1.5	76.5	50-80	82
<b>Consumo de Energía (<math>\text{KW}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}</math>)</b>	79	3	1-2	2.4

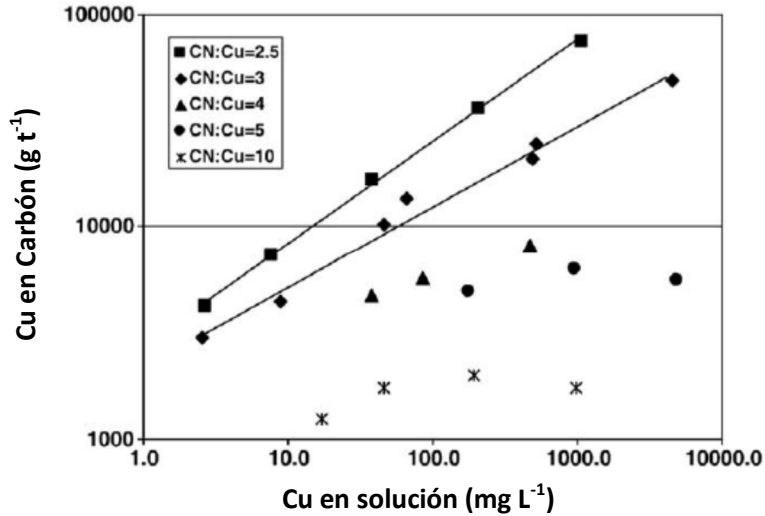
## Capítulo III

### Uso de materiales mesoporosos de sílice en la remoción de Cu(I) en sistemas de Cu-CN.

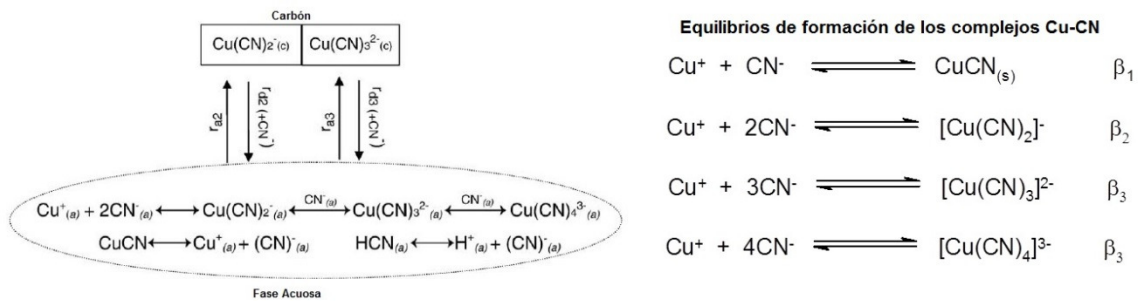
Como una alternativa para la remoción del Cu(I) en los sistemas de Cu-CN, se ha propuesto el uso de materiales adsorbentes, tales como el carbón activado. Sin embargo de acuerdo a las condiciones estándares de cianuración de los minerales, pH=10 y a una alta concentración de cianuro que se requiere para la lixiviación de minerales con alto contenido de cobre y de acuerdo a los DDE del cobre (Figura 3.1), las especies de cobre mayoritarias en estos sistemas, son los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ; los cuales son las especies más solubles; por lo que su recuperación con materiales adsorbentes es complicada y poco estable, tal y como lo demostraron los trabajos de Dai y col; quienes reportaron las isothermas de adsorción de cobre en sistemas con alto contenido de cianuro (CN:Cu>4) (Fig. 3.2) [7,11]. De acuerdo a Dai y col. la cinética de adsorción de los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  es poco aceptable siendo la especie absorbible en el carbón activado el complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$ , la cual es adsorbida en el carbón activado mediante el desplazamiento de los equilibrios de formación de dichos complejos (Esquema 3.1), lo cual permite la remoción del cobre en el sistema [11].



**Figura 3.1.** Diagrama de Distribución de los complejos Cu-CN, en función de: (a) pH y (b) la relación CN:Cu en el sistema. [6]



**Figura 3.2.** Cinéticas de adsorción de los complejos Cu-CN en carbón activado de acuerdo a Dai. y col. [11].

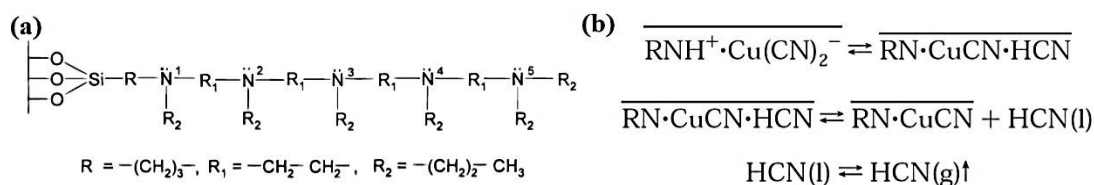


**Esquema 3.1.** Mecanismo de adsorción de acuerdo a Dai y col. de los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  en carbón activado [11].

Otro tipo de materiales adsorbentes que potencialmente podrían favorecer la adsorción del Cu(I) de los sistemas Cu-CN, son los materiales mesoporosos de silicio, en este tema existen pocos estudios que involucren el uso de este tipo de materiales para la remoción de este metal en dichos sistemas. En 1998 Lee y col. propusieron el uso de sílice poliamino funcionalizadas para la recuperación de los de los complejos de  $[\text{Cu}(\text{CN})_n]^{1-n}$  (Figura 3.3), estos materiales mostraron una óptima capacidad de adsorción de  $0.365\text{-}0.685 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $23.17\text{-}43.5 \text{ mgg}^{-1}$ ) a pH de 4.1 [12], condiciones en donde se favorece la formación del  $\text{HCN}_{(g)}$  y la presencia del complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ , que es la especie más absorbible; estos

trabajos muestran la factibilidad del uso de materiales HMS (híbridos mesoporosos de sílice) como adsorbente de los complejos de  $[\text{Cu}(\text{CN})_n]^{1-n}$ .

La adsorción del Cu(I) en estos sistemas se lleva a cabo vía un mecanismo de intercambio iónico, tal y como se muestra en el Esquema 3.2. Sin embargo las condiciones de pH de operación se encuentran muy por debajo de las condiciones de operación de los procesos de cianuración de minerales, por lo que la búsqueda de materiales que permitan la remoción de estos complejos bajo las condiciones de cianuración sigue siendo un tema de estudio [12-16].

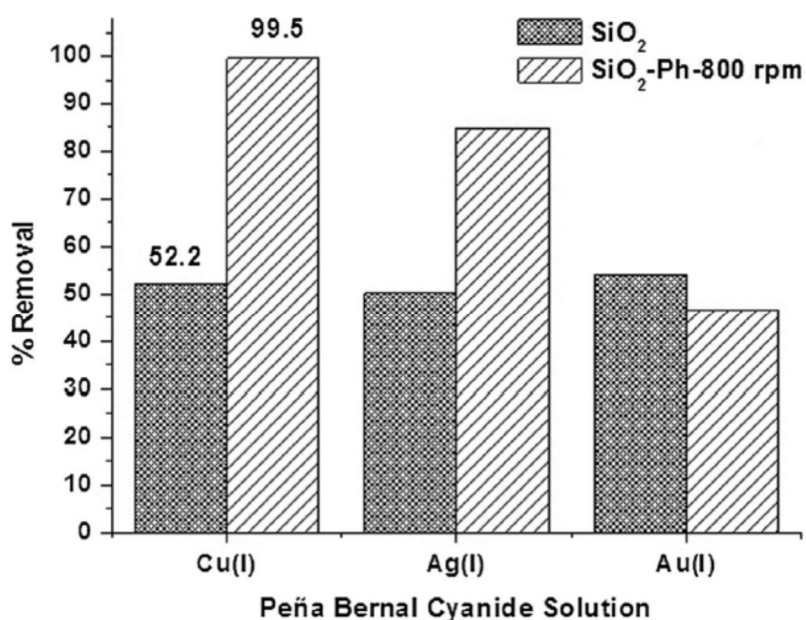


**Esquema 3.2.** (a) HMOS poliaminofuncionalizado (SG(1)-TPA-propil) propuesto por Tavlarides y col. para la remoción de Cu(I) y (b) Mecanismo de adsorción de los complejos de Cu-CN con el SG(1)-TPA-propil. [12]

Recientemente nuestro grupo de trabajo ha propuesto el uso de mesoporosos de sílice (MMS) e híbridos mesoporosos de sílice fenil funcionalizados en la remoción de cobre de los efluentes de cianuración [30-32]. Estos estudios, muestran la capacidad de la sílice mesoporosa como adsorbente de los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  presentes en los efluentes reales de los procesos de cianuración, bajo condiciones de proceso a un pH de 10 y una relación CN:Cu extremadamente alta de 20:1, la cual llega a alcanzarse en efluentes de cianuración de menas con alto contenido de cobre [13,14]. La máxima capacidad de carga que la sílice mesoporosa presentó fue de  $8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  y una baja selectividad de adsorción, removiendo, prácticamente el 50% de todos los iones metálicos presentes en el efluente, incluyendo a los metales preciosos. Como una alternativa para mejorar la selectividad de adsorción del material, Salazar y col. propusieron la hidrofugación del material y la manipulación de la capacidad de la adsorción de éste, mediante el control del tiempo de contacto,



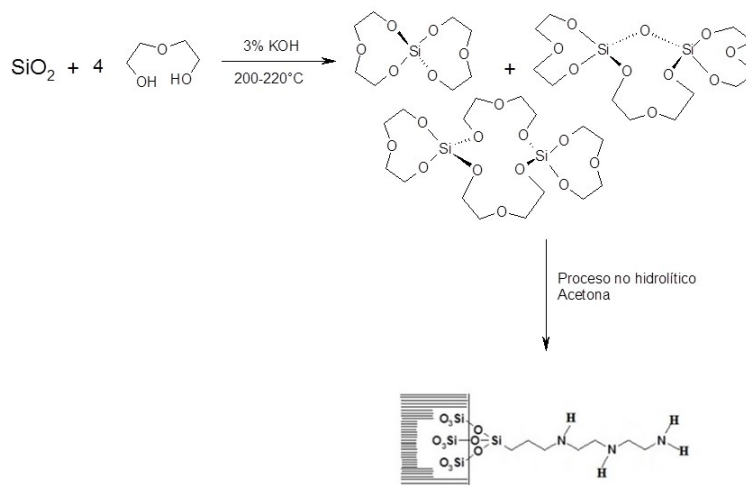
favoreciendo la selectividad de la adsorción del cobre a 800 rpm y tiempos cortos de contacto (Figura 3.3).[13] Como se observa en la Figura 3.3, se muestra la capacidad de remoción de Cu(I) de una solución rica de cianuración del mineral de Peña de Bernal, la cual es prácticamente cuantitativa con la sílice funcionalizada, sin embargo la selectividad del material con respecto a la remoción de los metales preciosos sigue siendo moderada, dicha selectividad podría manipularse con el manejo del tiempo de contacto, sin embargo la búsqueda de un material que permitan una mayor selectividad para la remoción de Cu(I) sigue siendo un reto en nuestro grupo de trabajo.



**Figura 3.3.** Comparación de la capacidad de remoción del Cu de la SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Ph del efluente de cianuración del mineral de Peña de Bernal [13].

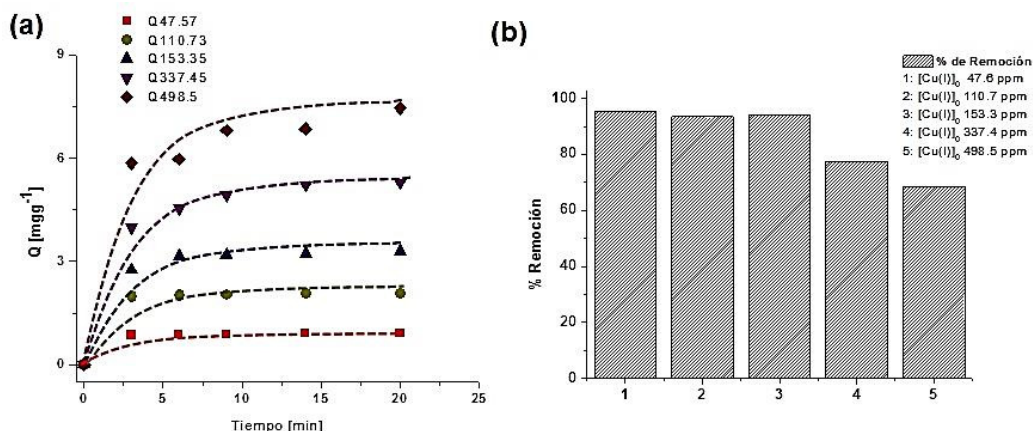
Por otra parte la obtención de materiales mesoporosos funcionalizados suele ser costosa, por lo que la aplicación de estos materiales se ha limitado a nivel laboratorio para la preconcentración y detección de analito. Es por ello que la búsqueda de precursores de sílice de bajo costo, en conjunto con el diseño de grupos funcionales que favorezcan una remoción selectiva de Cu(I) en los sistemas Cu-CN en efluentes de cianuración, sigue siendo un tema de interés para nuestro grupo de trabajo. En este sentido nuestro grupo de trabajo ha propuesto el uso de materiales poliamino funcionalizados, obtenidos a partir de rutas no acuosas y con precursores de bajo costo [15,16]. Recientemente hemos reportado la obtención de sílices mesoporosas poliaminofuncionalizadas, obtenidas a

partir de alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol como precursores de bajo costo [46,47], estos materiales se han sintetizado mediante rutas no hidrolíticas con técnicas de ultrasonido, tal como se muestra en el Esquema 3.3, a este material se le ha denominado UGM-triam [15,16].



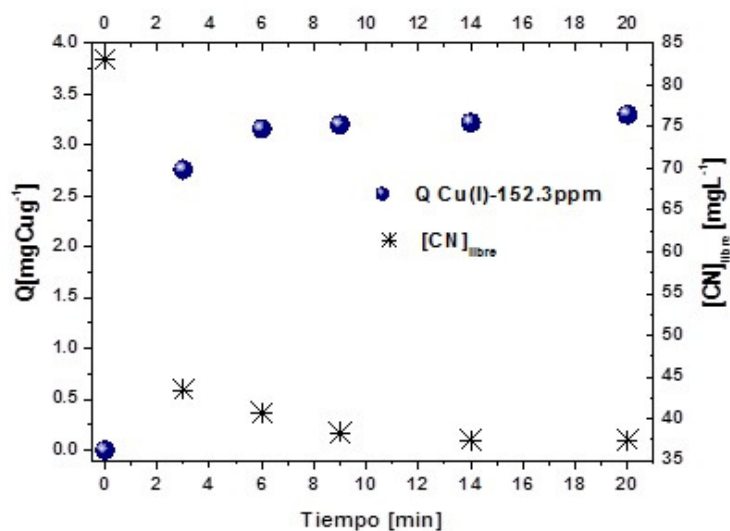
**Esquema 3.3.** Síntesis de la Sílice Mesoporosa Poliamino funcionalizada (UGM-triam) [16].

Los estudios de remoción de Cu(I) con la UGM-triamin en sistemas Cu-CN a pH=10, bajo las condiciones estándares de un efluente de cianuración, han mostrado una buena capacidad de remoción, permitiendo la remoción de un 99-70% del metal, dependiendo de la concentración de este en la disolución (Figura 3.4). [16]



**Figura 3.4.** (a) Isothermas de adsorción de Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM-triamin; (b) % de remoción de Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM-triamin. [16]

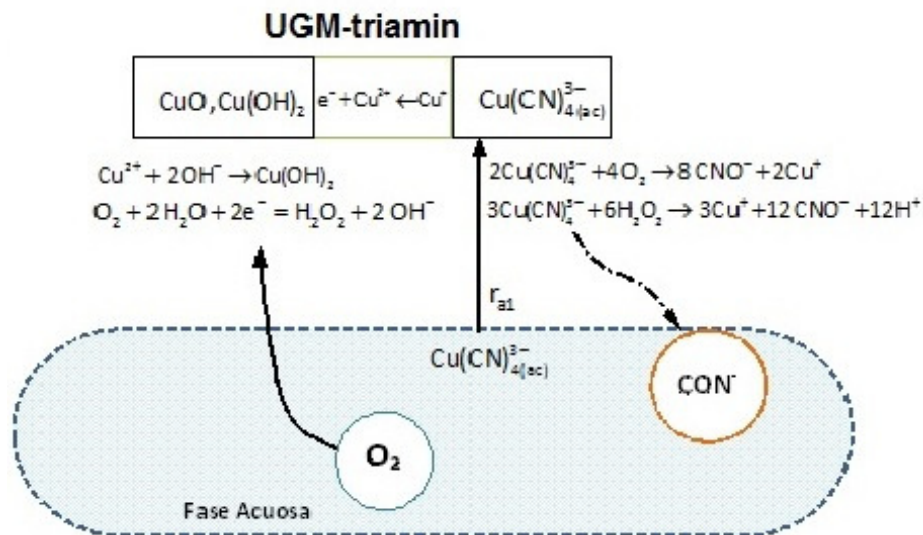
De acuerdo a Arenas y col. la UGM-triam presenta una adsorción de Cu(I) favorable con una capacidad de remoción de  $7.54 \text{ mgCu(I)gr}^{-1}$  de material, así como la factibilidad de la remoción del Cu(I) con HCl al 5%, permitiendo un máximo de tres ciclos de adsorción-desorción del metal. El material presenta una selectividad moderada por el cobre favoreciendo su remoción en un 68.4% con respecto a los metales preciosos presentes en el efluente de cianuración de minerales (El Porvenir). En estos trabajos también se reporta una caída en la concentración de cianuro libre en el sistema durante el proceso de adsorción, tal como se muestra en la Figura 3.5 [16]. Dicha caída en la concentración del cianuro libre en el sistema puede deberse a la adsorción de este en el material, sin embargo no se observa la presencia del CN en este, por lo que se ha sugerido la posible destrucción del cianuro en el sistema.



**Figura 3.5.** Cinética de adsorción de Cu(I) y destrucción del cianuro libre en una solución sintética de CuCN con una concentración inicial de 152.3 ppm de Cu(I) con la UGM-triamin [16]

Estos autores, han propuesto que la destrucción catalítica del cianuro se lleve a cabo con el oxígeno presente en el medio y que ésta se ve favorecida por la acidez de Lewis de la sílice [16]. En este sentido se han reportado diversos trabajos que involucran la descomposición de compuestos tales como el NO a  $\text{N}_2$  o  $\text{NH}_3$ , en sílices (Zeolitas) soportadas con Cu(I) [48-50], así como el favorecimiento de la adsorción de gases como el eteno en zeolitas [48,50]. Estos trabajos muestran la capacidad catalítica de estos materiales, la cual se ve involucrada la oxidación de Cu(I) a C(II) [48-50].

En este sentido Arenas y col. propusieron en forma similar a la adsorción del Cu(I) en carbón activado la adsorción de los complejos de cianuro del metal involucrando la oxidación del cobre y la destrucción del cianuro con el oxígeno presente en el medio (Figura 3.6). Es por ello que la propuesta de estudio de este trabajo involucra la evaluación de la capacidad de la UGM-triam en la adsorción o destrucción del cianuro y el estudio del efecto de la concentración del oxígeno en el posible proceso de destrucción o adsorción del cianuro, así como en la remoción del cobre en el sistema.



**Figura 3.6.** Mecanismo de adsorción del Cu(I) en sistemas de Cu-CN con la UGM-triam, de acuerdo a Arenas y col. [16].

## Capítulo IV

### Metodologías experimentales.

#### ***4.1.-Preparación de soluciones stock de Cu-CN en una relación molar 1:3 a pH de 10***

Todos los reactivos utilizados en la preparación de esta solución, fueron grado reactivo, obtenidos de la casa comercial Sigma-Aldrich.

En un vaso de precipitado de 500 mL se disuelven en agua destilada 0.3526 gr de CuCN y 0.5125 gr de KCN ajustándose el pH del sistema a 10 con KOH. Una vez disueltas las sales la disolución es llevada a un volumen de 1 litro con agua destilada y almacenada en un frasco ámbar para su posterior uso.

#### ***4.2.-Obtención de los alcóxidos derivados del dietilenglicol como precursores de la UGM-triamin.***

La síntesis de los alcóxidos de silicio precursores del material adsorbente, se realizó de acuerdo al método previamente desarrollado [15,16] utilizando como precursor de sílice, sílice biogénica, obtenida a partir de la cascarilla de arroz [15,16]. Bajo atmósfera inerte se mezclan 284 g de dietilenglicol con 2.24 g de KOH previamente pulverizado, la mezcla se precalienta a 120 °C y se adicionan 20 g de SiO<sub>2</sub> bajo agitación constante. Se coloca un equipo de destilación de acuerdo a la Figura 4.1 y el sistema se lleva a 230°C por 3 horas. Al término de dicho periodo, el sistema es enfriado a temperatura ambiente y se adicionan 400 mL de cloroformo; se deja reposar el crudo de la reacción por 12 h y el sólido sin reaccionar es separado por filtración bajo atmósfera inerte. La sílice sin reaccionar es lavada y secada a 90 °C por 24 h y calcinada a 650°C por 4 h para determinar el porcentaje de sílice que reacciona.



**Figura 4.1.** Sistema de reacción para la obtención de los alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol (precursores de la UGM-*triamin*)

#### **4.3.-Síntesis del Material Adsorbentes UGM-*triamin*.**

Bajo corriente de nitrógeno y agitación constante, se adiciona a la solución de alcóxidos obtenida una mol del agente modificador (N<sup>1</sup>-(3-trimetoxisililpropil) dietilentriamina (MeO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]<sub>3</sub>-H, por cada 6 moles equivalentes de la sílice que reaccionó hasta obtener una solución homogénea. Por otro lado se colocan una sonda de ultrasonido a 750 mL de acetona grado reactivo y se aplican pulsos de 1 minuto de duración y una frecuencia de 30 MHz, a intervalos de 1 segundo, durante 1 hora (Figura 4.2) a la vez que se adicionan la solución anterior de los alcóxidos mediante cánula. Se deja reposar la mezcla reactiva durante 3 días previamente cerrada (para evitar la oxidación). Al término de este tiempo se procede a filtrar el precipitado y se lava con una solución de etanol agua (270/30, v/v) y 3 mL de HCl concentrado, a reflujo durante 3 días. Al término del tiempo se recupera el material por filtración y éste se lava con etanol. El material UGM-*triamin* obtenido se seca en la línea de vacío. Una vez seco el material es lavado con 20 ml de una solución de NH<sub>4</sub>OH durante 10 segundos, se filtra y se pone a secar en una estufa a 60°C[16].



**Figura 4.2.** Sistema de reacción para la obtención de la UGM-*triamin*.

#### **4.3.- Técnicas de caracterización.**

Las siguientes técnicas fueron utilizadas para la caracterización del material en estudio:

##### **4.3.1.-Caracterización por FTIR**

La espectroscopia infrarroja, permite la identificación de los diversos grupos funcionales presentes en los materiales cerámicos e híbridos inorgánicos, así como una caracterización cualitativa de la presencia o ausencia del surfactante en la sílice mesoporosa.

Los espectros fueron adquiridos bajo la metodología de transmitancia en pastilla de KBr, en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100; con un promedio de 32 barridos, una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y empleando una ventana espectral de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

##### **4.3.2.-Caracterización por estudios de adsorción-desorción de $N_2$ .**

La caracterización textural de los materiales se realizó mediante el estudio de las isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a  $77\text{ K}$  en un equipo Micromeritics ASAP-2010. Las muestras fueron desgasificadas previo a su análisis a  $70\text{ °C}$  y  $8\text{ mm Hg}$ . El área superficial fue determinada bajo el modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller) y el análisis de la distribución de poros se determinó mediante el modelo de BJH (Barrett, Joyner-Halenda).

#### **4.3.3.-Caracterización por RMN $^{13}\text{C}$ y $^{29}\text{Si}$ en sólido**

La caracterización de los materiales híbridos por RMN en sólidos de  $^{13}\text{C}$  se realizó en un equipo Varían de 600 MHz AR-Premium COMPACT bajo la secuencia de pulsos CP-MAS con un promedio de 120 barridos.

#### **4.3.4.-Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La caracterización por MEB, se realizó en polvos utilizando la dispersión de la muestra en rejillas de cobre soportadas en cinta de grafico en un microscopio electrónico JOEL/EO 3.01 Microscopio adaptado con detector de electrones electrodispersos y análisis elemental.

#### **4.4.-Estudios de Adsorción de Cu(I)**

Se evaluó la cinética de adsorción de Cu(I) en lote siguiendo la concentración remanente del cobre en la disolución a 0, 2, 6, 8, 15 y 20 minutos, mediante análisis de estándar externo en un espectroscopio de absorción atómica Perkin-Elmer Analyst-200.

La adsorción del Cu(I) se realizó con los siguientes materiales: Sílica Gel, Carbón Activado, UGM y UGM-triamin. Se coloca 0.1 gr del material en estudio con 10 mL de la solución stock de Cu(I) a 250 ppm y se dejan en contacto a los tiempos anteriormente indicados a una agitación constante de 24 rpm en un Test Tube Rocker Unico L-TTR-200.

#### **4.5.-Determinación del Cianuro Libre**

La determinación del cianuro libre en las muestras se llevó a cabo con la ayuda la norma D 29036-91[9] en el cual se prepararon estándares con concentraciones de 0.1, 1, 10, 100, 200 y 300ppm respectivamente a partir de una solución de 1000ppm de  $\text{CN}^-$ . Para verificar la adecuada operatividad del electrodo; se colocó un vaso de precipitado de 250 ml y una pastilla magnética sobre una parrilla agitadora, posteriormente se vierten 100 ml de agua destilada, 1 ml de NaOH como estabilizador y se agita a velocidad constante. Enseguida de la solución de 1000 ppm de  $\text{CN}^-$  se pipetea 1ml y se agrega al contenido del vaso y se registra la lectura en mV del potenciómetro. Nuevamente de la solución de 1000 ppm se pipetea 10 ml y se agregan al vaso, se registra la lectura en mV. Si el electrodo está funcionando adecuadamente, la diferencia de lecturas entre



ambas soluciones debe ser de  $-57 \pm 2$  mV. Una vez verificada la operatividad del electrodo se coloca un vaso de 100 ml sobre la parrilla, un agitador y se vierten 50 ml de la solución 0.1 ppm al vaso. Se agita a velocidad constante, se sumerge el electrodo de CN<sup>-</sup> y se registra la lectura en mV, se procede de igual manera con los estándares de 1 hasta 1000 ppm. Se construye la gráfica de calibración. Para la lectura de las muestras, se le agrega NaOH 1M como estabilizador y mediante el uso de una hoja de cálculo de Excel y la curva de calibración previamente obtenida, se determina la concentración de cianuro libre en la muestra.

#### ***4.6.-Determinación del Cianuro total***

En cuanto al cianuro total, se utiliza una cantidad de muestra para poder destilar el cianuro presente en ésta y recolectarlo en una trampa en la cual previamente se ha colocado NaOH 1M y posteriormente titular el cianuro destilado con AgNO<sub>3</sub> para finalmente obtener una lectura en mV. [57]

#### ***4.7.-Evaluación del efecto de la concentración del oxígeno.***

El efecto de la concentración del oxígeno en la adsorción del Cu(I) y en la destrucción del cianuro en el sistema, se evaluó siguiendo la cinética de adsorción de Cu(I) con una concentración de oxígeno en el sistema de 6.8, 5.5 y 2.6 mgL<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, determinado con un Potenciómetro Portátil Thermo Scientific Orion 4 Star.

## Capítulo V

### Resultados y Discusión

#### 5.1 Caracterización de los materiales adsorbentes (UGM, UGM-triam, Sílica Gel y Carbón activado).

La Figura 5.1, muestra la caracterización por FTIR de los materiales utilizados. Se pueden observar las señales remanentes  $\nu$ C-H y  $\delta$ C-H a 2980-2880 y 1390-1103  $\text{cm}^{-1}$  del carbón activado; mientras que las sílices mesoporosas muestran las bandas típicas de  $\nu$ Si-O-Si,  $\delta$ Si-OH,  $\delta$ Si-O-Si a 1080, 981 y 804  $\text{cm}^{-1}$ , estos materiales a diferencia del carbón activado muestran hidratación con la presencia de las bandas correspondientes al agua fisisorbida a  $\nu$ H<sub>2</sub>O y  $\delta$ O-H a 3402-3307 y 1654  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia del grupo propil-trietil amina se muestra en la UGM-triam con las pequeñas bandas de  $\nu$ C-H,  $\delta$ C-H y  $\nu$ Si-C a 3000-2838, 1470 y 1016  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la banda de  $\nu$ N-H para las aminas primarias se observa a 3402  $\text{cm}^{-1}$ (Figura 5.1).

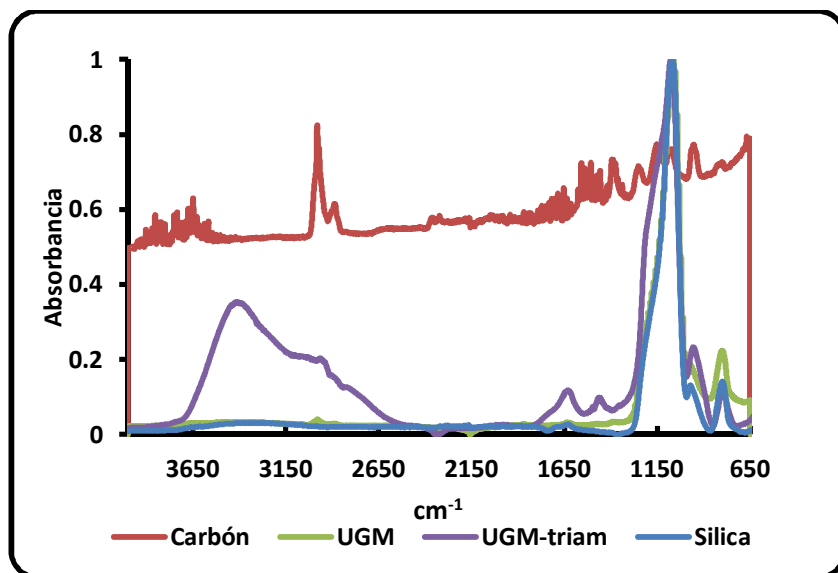
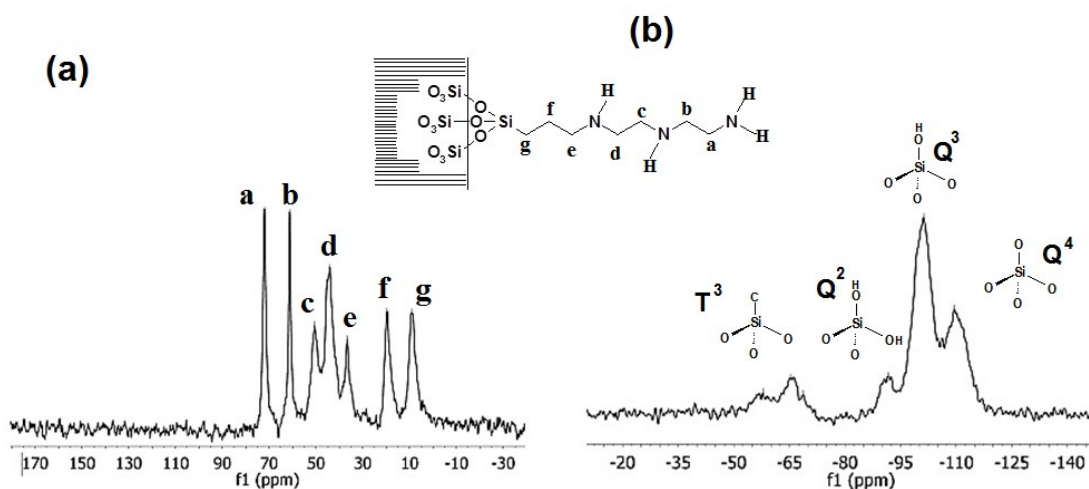


Figura 5.1. FTIR del carbón activado, sílica gel, UGM y la UGM-triam.

La plena caracterización del grupo propil-trietilamina presente en la UGM-triam, por espectroscopia de RMN CP-MAS de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  en sólido, confirman plenamente la modificación de la red de sílice con los grupos etilen-triamino. La Figura 5.2a, muestra el espectro RMN CP-MAS de  $^{13}\text{C}$ , en donde puede observarse la presencia de los 7 carbonos presentes en la estructura del grupo funcional modificante, observándose el C-Si a campo fuerte a 8.91 ppm, los carbonos metilénicos de la estructura se observan a 19.6, 36.6, 43.96, 50.6, 61.2 y 72 ppm. La caracterización del material en estado sólido por RMN CP-MAS de  $^{29}\text{Si}$ , se muestra en la Figura 5.2 b, en donde puede observarse la presencia de los grupos  $\text{T}^3$  a 65.5 ppm garantizado la presencia del enlace Si-C en la estructura del material; el material presenta grupos  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$ , en una intensidad considerable a 91.6 y 101.2 ppm, que corresponden a los silanoles presentes en la estructura del material, estos grupos sugieren una sílice altamente hidratada, que potencialmente puede favorecer las interacciones entre el material y los agentes químicos que se desean adsorber, así mismo los grupos  $\text{Q}^4$  de la estructura de la red se observan a 109.5 ppm.

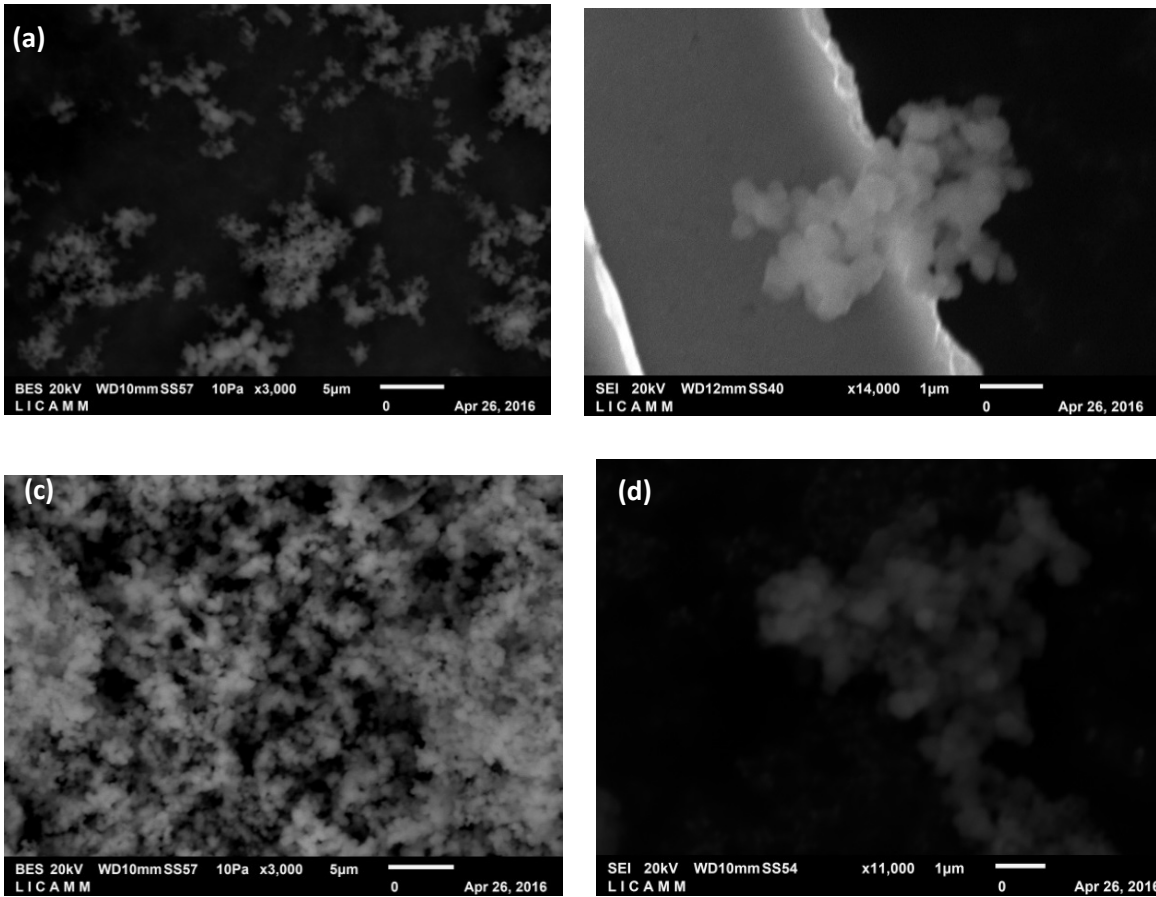


**Figura 5.2.** (a) Espectro de RMN CP-MAS de  $^{13}\text{C}$ ; (b) Espectro de RMN CP-MAS de  $^{29}\text{Si}$ .

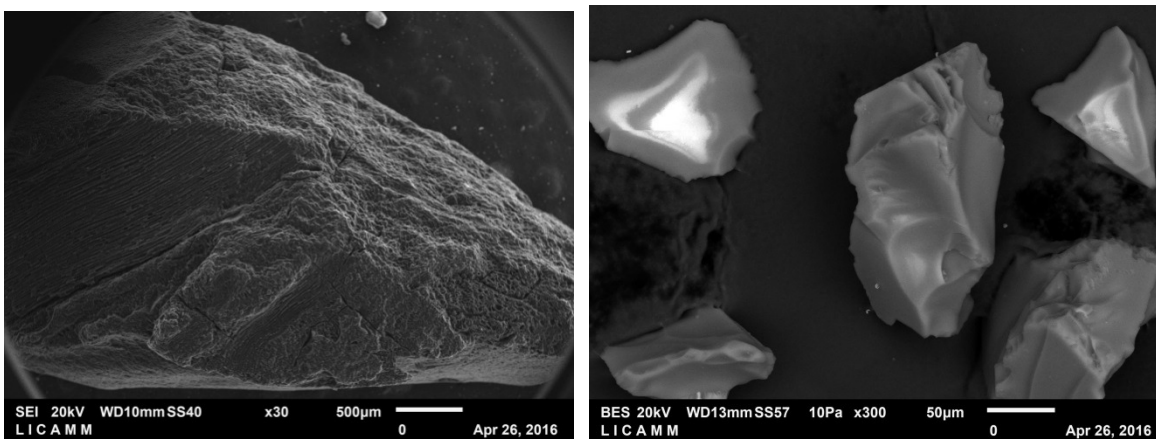
La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB), sobre rejillas de cobre soportadas en cinta de carbón para los materiales UGM y UGM triamin, mostraron una morfología de aglomerados esféricos para ambos materiales con un diámetro promedio de 277.8 y 233.33 nm respectivamente (Figura 5.3).

La Figura 5.4, muestra la micrografía de barrido (MEB) del carbón activado y de la sílica gel, en donde se observan para la sílica gel, partículas densas de tamaño no uniforme en un intervalo de 200-100  $\mu\text{m}$  y para el carbón activado partículas porosas con una alta rugosidad de tamaños de 4000  $\mu\text{m}$ , cabe mencionar que el carbón activado utilizado en estos experimentos es carbón obtenido de cascara de coco al tamaño comúnmente utilizado en planta para los procesos de adsorción y recuperación de valores.

Las propiedades texturales de los 4 materiales adsorbentes en estudio, se evaluaron mediante análisis de fisisorción de nitrógeno. La sílica gel mostró una isoterma tipo IV con un lazo de histéresis H2, de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ típicas para materiales mesoporosos con poros con cuello de botella (Figura 5.5, ver anexo 1); mientras que el carbón activado, la UGM y la UGM-triamin mostraron isotermas tipo I con lazos de histéresis cerrados tipo H4, correspondientes para materiales meso y micro porosos (Figura 5.5 b). El análisis de la distribución de los poros mediante el modelo de BJH, se muestra en la Figura 5.6; en donde puede observarse una distribución monomodal para la sílica gel, el carbón activado y la UGM-triamin con poros mayoritarios a 5.7, 1.8 y 1.5 nm respectivamente, mientras que la UGM presenta una distribución multimodal con tamaños de poro de 1.5, 1.7, 2.2 y 5.1 nm.



**Figura 5.3.** MEB de la UGM: (a) 3000 aumentos y (b) 14000 aumentos y MEB de la UGM-triamin. (c) 3000 aumentos y (d) 11000 aumentos.

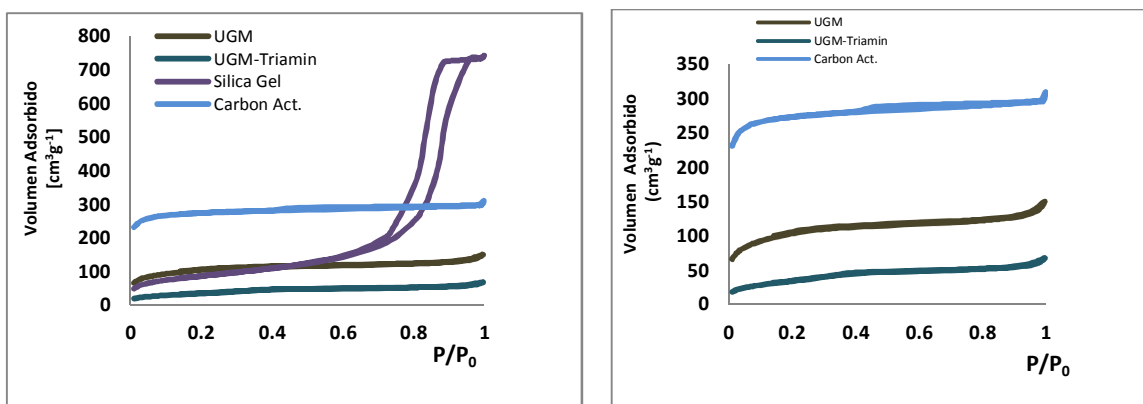


**Figura 5.4.** MEB de (a) Carbón activado y (b) silica gel utilizado en los estudios de adsorción de Cu(I).

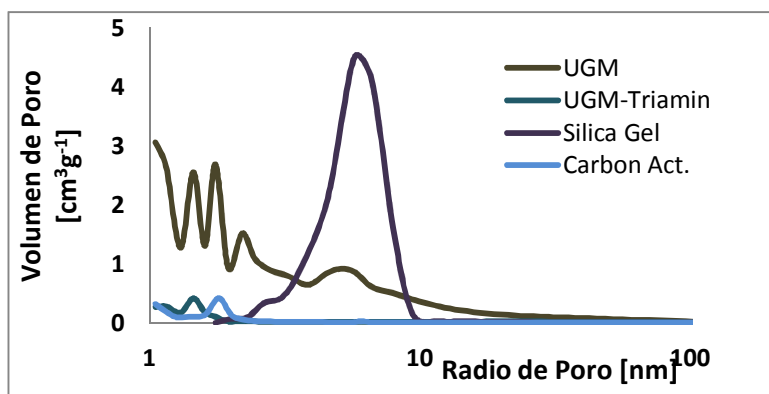
La Tabla 5.1, resume el promedio de las propiedades texturales de estos materiales. En donde puede observarse que las sílices presentan áreas superficiales moderadas menores a la del carbón activado; sin embargo las áreas superficiales externas de estas son superiores al área superficial externa del carbón activado, por lo que se esperaría una mejor o similar capacidad de adsorción en las sílices con respecto al carbón activado.

**Tabla 5.1.** Propiedades Texturales de la Sílica gel, Carbón activado, UGM y la UGM-triam.

	$A_{BET}$ [ $m^2g^{-1}$ ]	$A_{micro}$ [ $m^2g^{-1}$ ]	$A_{superext}$ [ $m^2g^{-1}$ ]	$V_{poro}$ [ $cm^3g^{-1}$ ]	$V_{micro}$ [ $cm^3g^{-1}$ ]	$D_{prom}$ [nm]
<b>Sílica Gel</b>	307.2	35.3	271.9	1.13	0.014	7.4
<b>Carbón Activado</b>	878.6	726.4	152.2	0.46	0.36	1.04
<b>UGM</b>	355.6	111.9	243.9	0.21	0.054	1.2
<b>UGM-triam</b>	124.6	-	127.6	0.098	-	1.6



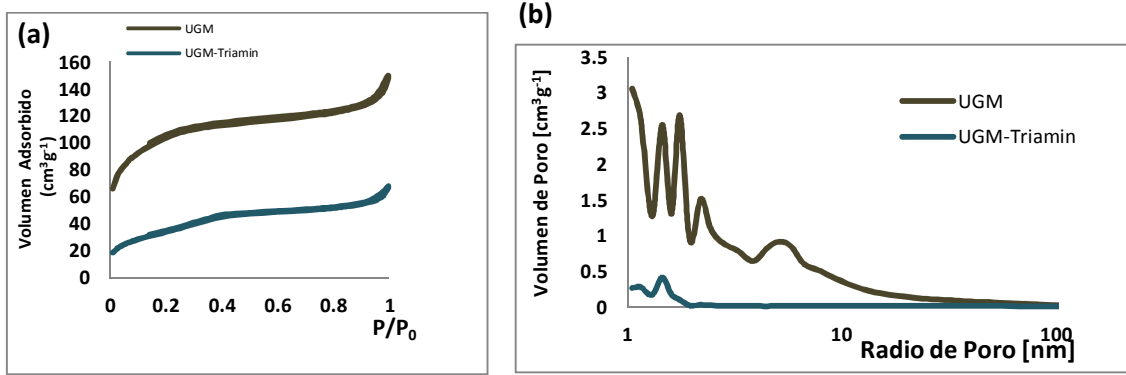
**Figura 5.5.** Isothermas de Adsorción-desorción de (a) UGM, UGM-triam, Sílica gel y Carbón activado y (b) Isothermas de Adsorción-desorción de los materiales UGM, UGM-triam y Carbón activado



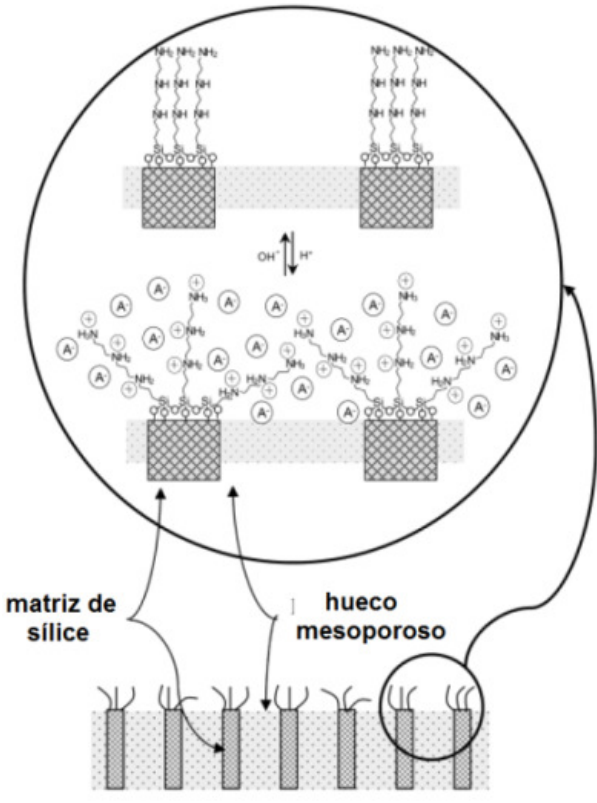
**Figura 5.6.** Análisis de la distribución del tamaño de poro mediante el modelo BJH para

La Figura 5.7, muestra una comparación de las propiedades texturales de la UGM y la UGM-triamin, en donde puede observarse el mismo tipo de isoterma entre ambos materiales, lo que implica la conservación de la micro-estructura del material en el material poliamino funcionalizado (Figura 5.6a), por otro lado la distribución del tamaño promedio de poro muestra el consumo de los poros de mayor tamaño durante la funcionalización, quedando únicamente disponibles los poros a 1.5 nm, estos resultados también sugieren el consumo de estos poros, su funcionalización y no únicamente la funcionalización de la superficie. La posibilidad de que parte de los poros aparentemente consumidos en la funcionalización del material estén bloqueados por un posible efecto compuerta, el cual involucra un efecto estérico por parte de los grupos amino funcionalizantes que bloquean la entrada de los poros del material abatiendo drásticamente el área superficial de estos, de acuerdo a como se ilustra en el Esquema 5.1 [130]. Dicho abatimiento, se ha reportado que puede eliminarse al lavar o activar la superficie del material con soluciones amoniacaes o básicas que eliminen la carga superficial de la sílice y permiten el desbloqueo de los poros del material (ver Esquema 5.1) [130].

El estudio de las propiedades texturales del material UGM-triam con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 1%, no mostro una disminución en el área superficial del material, observándose aún más un abatimiento en las propiedades texturales del mismo ( $A_{\text{sup}} 64.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), lo que descarta el efecto compuerta en estos materiales (Figura 5.8)

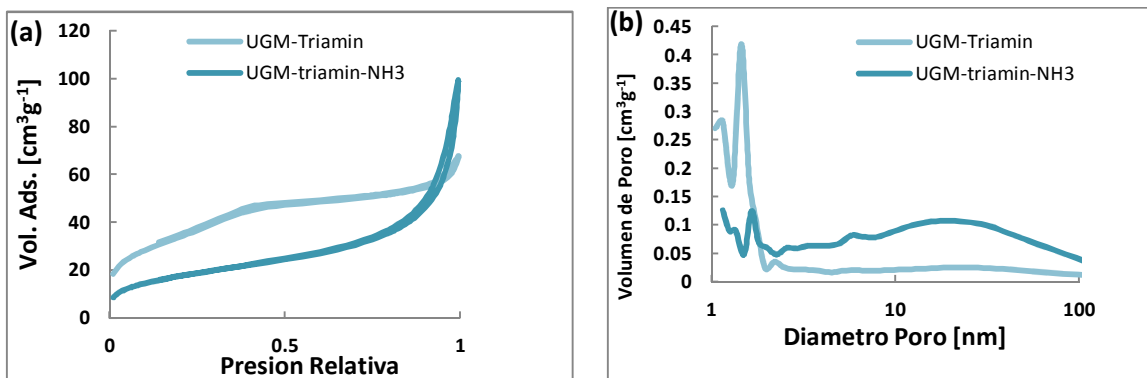


**Figura 5.7.** Comparación de las propiedades texturales de la UGM y la UGM-triamin: (a) isothermas de adsorción y (b) Distribución del tamaño de poro de acuerdo al modelo de BJH.



**Esquema 5.1.** Representación de un material mesoporoso funcionalizado (análogo de UGM-triamin) y esquema del mecanismo nanoscópico inómicamente controlado denominado “efecto de compuerta” molecular. [51]





**Figura 5.8.** Comparación de las propiedades texturales de la UGM-triamin y la UGM-triamin-NH<sub>3</sub>. (a) Isothermas de fisisorción y (b) Distribución del tamaño de poro por BJH.

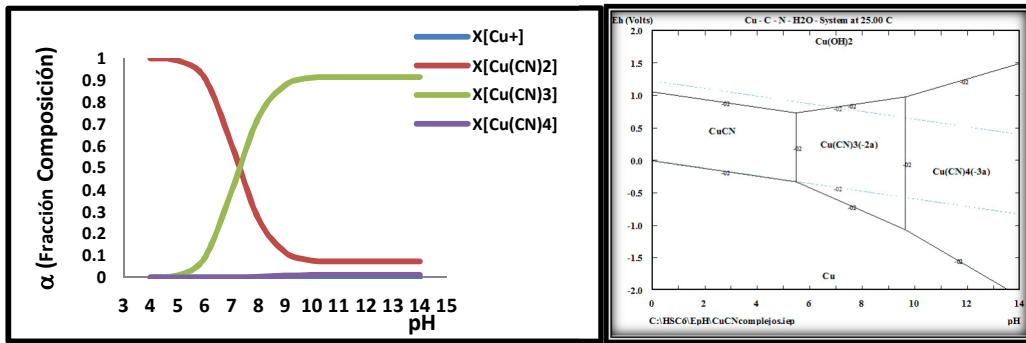
La determinación del grado de modificación del material funcionalizado (UGM-triamin), se realizó por gravimetría, mediante la calcinación de la muestra a 600°C por 2h, observando un 30% de modificación o materia orgánica en el material.

## 5.2 Estudios de la capacidad de adsorción y destrucción del CN<sup>-</sup> con la UGM, UGM-triam, silica Gel y Carbón activado.

De acuerdo a los estudios reportados por Arena y col. acerca de la adsorción de Cu(I) con la UGM-triam, en donde se reporta una disminución drástica en la concentración del cianuro libre en el sistema durante el proceso adsorción del cobre y se propone una posible destrucción del cianuro durante dicho proceso; desconociéndose el mecanismo de la posible destrucción del cianuro en este material [16]; siendo este un tema de estudio de interés en nuestro grupo de trabajo.

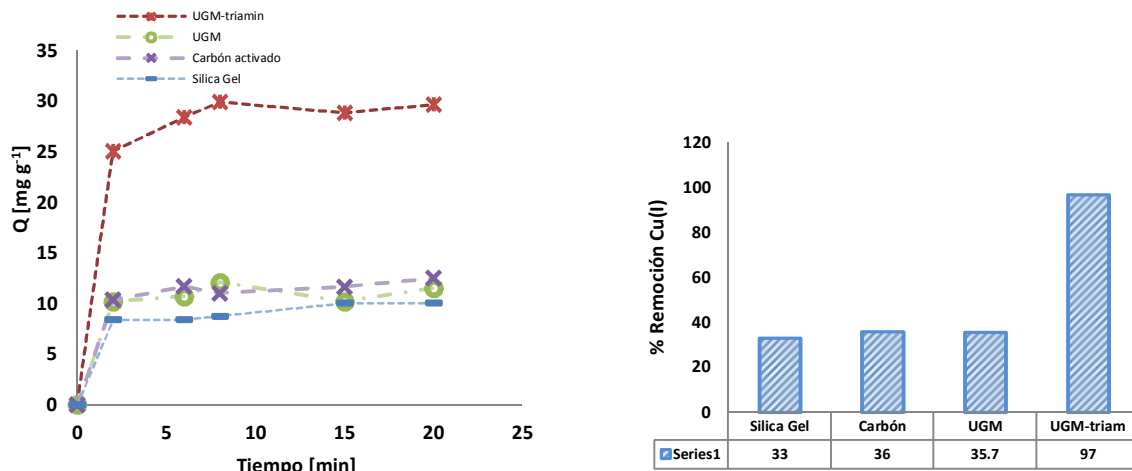
En esta sección se muestra el estudio cinético de la adsorción del Cu(I) y remoción o destrucción del cianuro del sistema con la UGM-triam, y otros materiales adsorbentes como el carbón activado, la silica gel y la del material de partida sin funcionalizar UGM. La silica gel y la UGM, se estudiaron por ser materiales con propiedades adsorbente moderadas y por la capacidad catalítica que sílices mesoporosas o zeolitas soportada con Cu(I) u otros metales han presentado en la destrucción de contaminantes; por otro lado el carbón activado se evaluó debido a que se conoce su capacidad de adsorción de los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y su nula capacidad de destrucción del CN, este último estudio se realizó como un estudio comparativo tanto en las propiedades de adsorción como de destrucción del cianuro con el sistema UGM-triam de nuestro interés.

Se estudió la capacidad de adsorción de Cu(I) en soluciones de Cu-CN con una relación molar de 1:3 de Cu:CN a un pH de 10. De acuerdo al Diagrama de distribución de especies (DDE) y el Diagrama Eh-pH obtenidos con las concentraciones experimentales de este trabajo (Figura 5.9), en el programa HSC Chemistry 6 V. 6.12; se observó cómo especie de cobre mayoritaria en la solución stock de Cu(I), el complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  con un 91 % de la composición, el  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  se presenta en un 7.7 % de la composición y el  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  se observa en un 1.2% (Figura 5.9). Como se muestra en estos diagramas, la especie de cobre mayoritaria es el complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  que es de las especies más solubles de los complejos Cu-CN y poco adsorbible.



**Figura 5.9.** DDE de las especies de Cu-CN en la solución stock de trabajo, Determinados en HSC Chemistry 6 V. 6.12.

La Figura 5.10, muestra las isoterma de adsorción de Cu(I) de soluciones a 250 ppm de Cu(I) con la UGM-triam, UGM, sílica gel y carbón activado; en donde se puede observar una capacidad de remoción de Cu(I) baja para la sílica gel, el carbón activado y la UGM, mostrando una carga al equilibrio de 10, 11 y 13.3 mg Cu(I)gr<sup>-1</sup> de material; mientras que el material poliamino fucionalizado, UGM-triam, muestra una capacidad de carga de 29.6 mgg<sup>-1</sup> bajo las mismas condiciones de adsorción casi tres veces mayor que la presentada por los otros materiales; permitiendo la remoción casi cuantitativa del Cu(I) en un 97 %. La mayor capacidad de adsorción de Cu(I) con el material funcionalizado se puede deber a la quelatación del cobre con los grupos amino funcionalizantes del material.



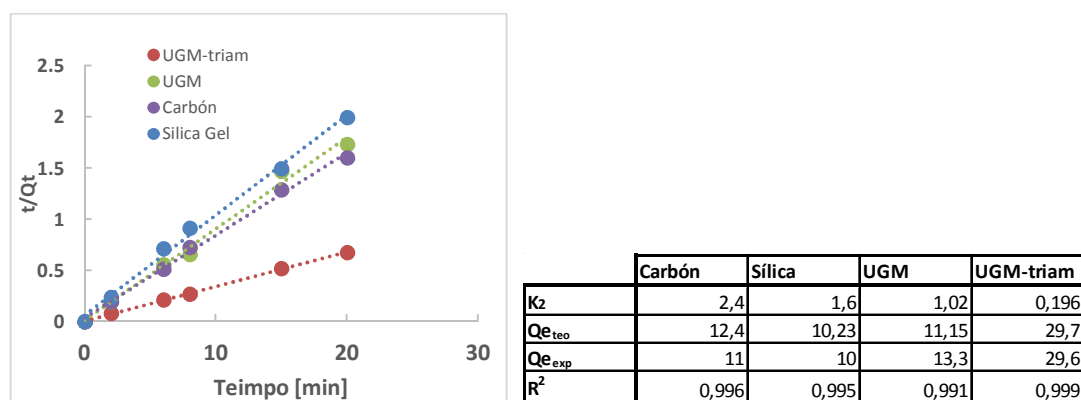
**Figura 5.10.** Evaluación de la capacidad de adsorción de Cu(I) en sistemas de Cu-CN con una relación molar Cu:CN de 1:3 con la UGM, UGM-triam, Sílica Gel y Carbón Activado con [O<sub>2</sub>]= 6.8 ppm

Los datos experimentales de la adsorción del Cu(I) con estos materiales se ajustaron en todos los casos a un modelo de pseudo segundo orden (Ecuación 5.1) [52].

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

En donde  $Q_e$  y  $Q_t$ , representan la carga al equilibrio y al tiempo  $t$  en el modelo.

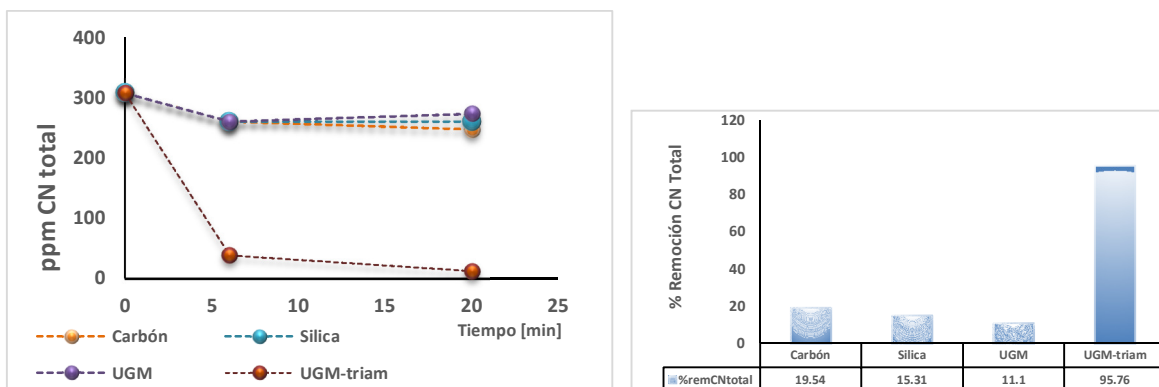
El ajuste de los datos experimentales a este modelo, mostraron una buena reproducción de la carga teórica al equilibrio determinada por el modelo con respecto a la experimental observada (Figura 5.11 b), lo cual sugiere la buena correlación con este. La constante de velocidad de adsorción del sistema decrece con la capacidad de carga del material, observándose para la UGM-triam una velocidad de adsorción de  $0.196 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , comparada con la del carbón activado que es de  $2.4 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; esta diferencia sugiere un mecanismo de adsorción distinto entre la UGM-triam y los otros materiales.



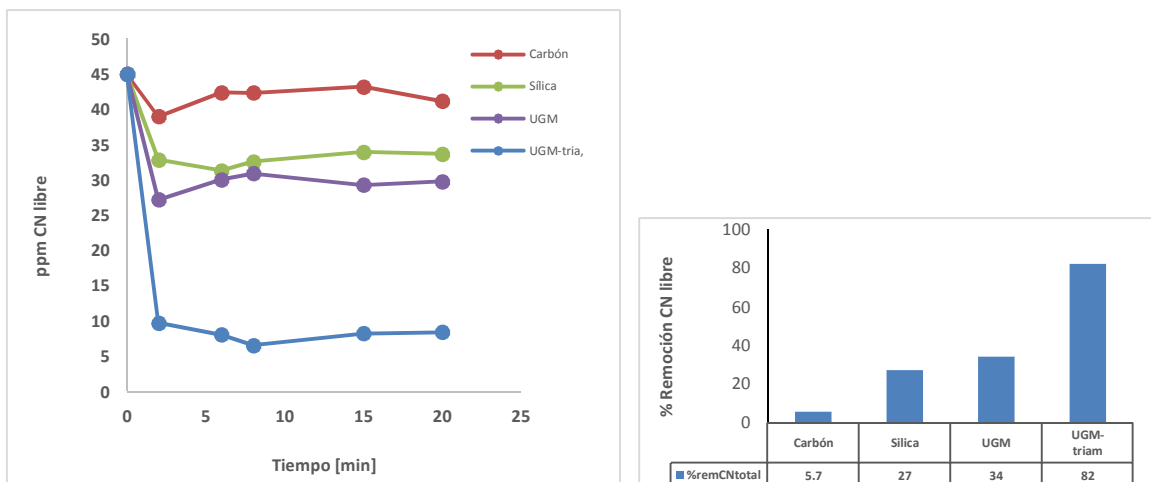
**Figura 5.11.** (a) Ajuste a un modelo de segundo pseudo-orden para la cinética de adsorción de Cu(I) con la UGM-triam, UGM, Sílica gel y Carbón Activado y (b) resumen de los parámetros cinéticos del modelo.

La determinación del cianuro libre y total en estos sistemas se muestra en la Figura 5.12 y 5.13; en donde se observa una caída en la concentración del cianuro total del sistema, drástica con la UGM-triam que corresponde a un 95.76% de la pérdida del cianuro total; mientras que la UGM, la sílica gel y el carbón activado muestran una caída similar de alrededor del 15 %. Esta diferencia en la composición del cianuro total entre la UGM y los otros materiales, sugiere nuevamente mecanismos de adsorción distinta entre estos materiales y la posible destrucción del cianuro con la UGM-triam. Por otro lado, la

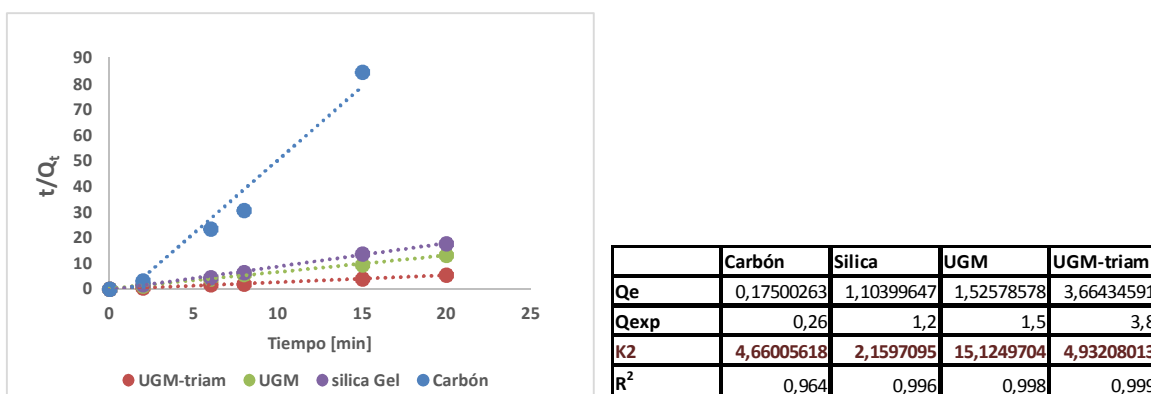
composición del cianuro libre en el sistema durante la cinética de adsorción de Cu(I), muestra un comportamiento similar al cianuro total, observándose una caída mayoritaria en la UGM-triam del 82%, mientras que la UGM, la silica gel y el carbón activado mostraron una caída en la concentración del cianuro libre en un 34, 27 y 5.7 % (Figura 5.13). El ajuste de los datos cinéticos a un modelo de primer y segundo orden no mostró ninguna concordancia, mientras que el ajuste de estos *a un modelo de adsorción de pseudo segundo orden* presentó una buena correlación con valores de  $R^2$  entre 0.964-0.999 dependiendo del material y una buena correlación de la carga al equilibrio calculada por el modelo con la carga experimental observada en los materiales, lo que sugiere la adsorción del cianuro del sistema mediante este modelo (Figura 5.14). Se observó la mayor velocidad de adsorción del cianuro con la silica gel con un valor de  $15 \text{ mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$ , casi tres veces la velocidad adsorbida con la UGM-triam con un valor de  $5 \text{ mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Esta diferencia en las magnitudes de la constante de velocidad del proceso de sorción entre ambos materiales sugiere nuevamente la adsorción por quelatación del Cu(I) o los complejos de Cu-CN del sistema con la UGM-triam, en comparación con una adsorción vía interacciones electrostáticas con los Si-OH terminales en la UGM, silica gel y con el carbón activado.



**Figura 5.12.** Determinación del cianuro total en el sistema durante el proceso de adsorción de Cu(I).

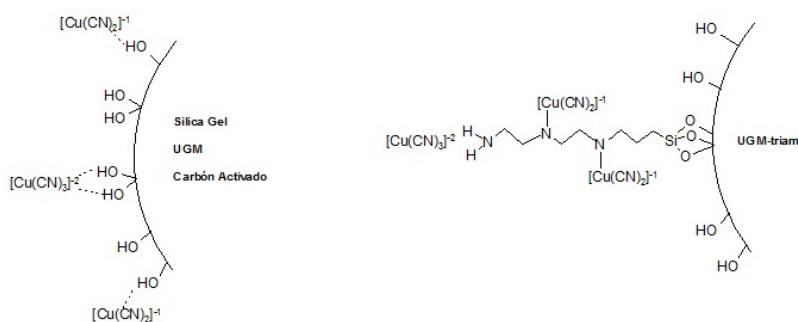


**Figura 5.13.** Caída de la concentración del cianuro libre en el sistema, durante la adsorción de Cu(I)



**Figura 5.14.** Cinética de remoción de CN<sup>-</sup> libre

Estos resultados cinéticos sugieren la remoción del cianuro del sistema mediante procesos de adsorción, tal como se ilustra en el Esquema 5.2, siendo las interacciones electrostáticas tipo puentes de hidrógeno las que permiten la retención de los complejos  $[Cu(CN)_x]^{1-x}$  en la UGM, sílica gel y carbón activado, mientras que estos se adsorben mediante la quelatación del cobre con los grupos amino terminales de la UGM-triam.



**Esquema 5.2.** Posible esquema de adsorción del Cu(I) en sistemas Cu-CN con la silica gel, carbón activado, la UGM y la UGM-triam.

El estudio de SEM-EDS de los materiales adsorbidos con cobre tanto para la UGM, UGM-triam, silica gel y el carbón activado, se muestran en la Figura 5.15, en donde puede observarse la presencia del cobre adsorbido en los materiales UGM, UGM-triam y silica gel, mientras que en el carbón activado este elemento no fue detectado, esto debido a la baja concentración del Cu en el material.

La Figura 5.16, muestra el estudio de las propiedades texturales de los materiales adsorbidos con el cobre, en donde puede observarse en forma general una caída en el área superficial de los materiales. En cuanto a la UGM, se observa la pérdida de los poros a 1.4, 2.2 y 5.7 nm siendo estos obstruidos por las especies de cobre adsorbidas en el material. La Tabla 5.2 resume las propiedades texturales de los materiales adsorbidos con el cobre; estos datos en comparación con las propiedades texturales de los materiales sin adsorber (Tabla 5.1), muestran una caída leve del área superficial de la silica gel, UGM y del carbón activado en un 8.5, 7.6 y 11.8 % respectivamente, mientras que la UGM-triam, mostraron una caída de su área superficial en un 49.8 %; lo que implica la adsorción del cobre en este material tanto en superficie como en los poros, mientras que en el carbón, la UGM y silica gel se sugiere una adsorción únicamente en la superficie.

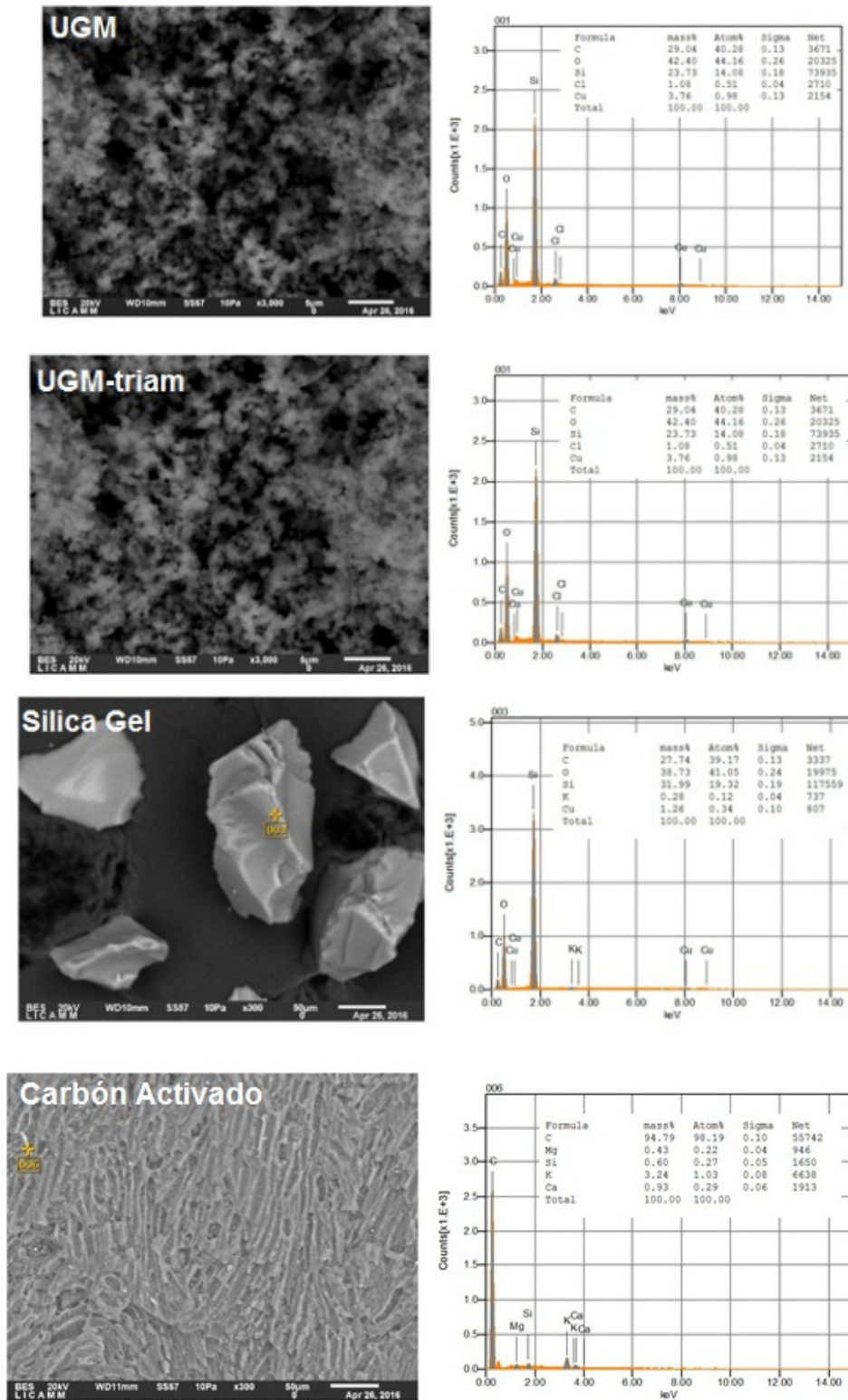


Figura 5.15. SEM-EDS de los materiales adsorbidos con cobre.



**Tabla 5.2.** Propiedades texturales de los materiales adsorbidos con cobre

	Silica Gel-Cu	Carbón-Cu	UGM-Cu	UGM-triam-Cu
$A_{BET}$ [ $m^2 g^{-1}$ ]	291.6	869.05	328.62	62.5
$V_{poro}$ [ $cm^3 g^{-1}$ ]	1.1	0.45	0.24	0.096
$D_{prom}$ [nm]	7.6	1.03	1.5	3.06
$A_{micro}$ [ $m^2 g^{-1}$ ]	-	734.83	34.8	2.12
$A_{ext}$ [ $m^2 g^{-1}$ ]	257.5	134.21	293	60.4
$V_{micro}$ [ $cm^3 g^{-1}$ ]	-	0.36	0.014	0.0004

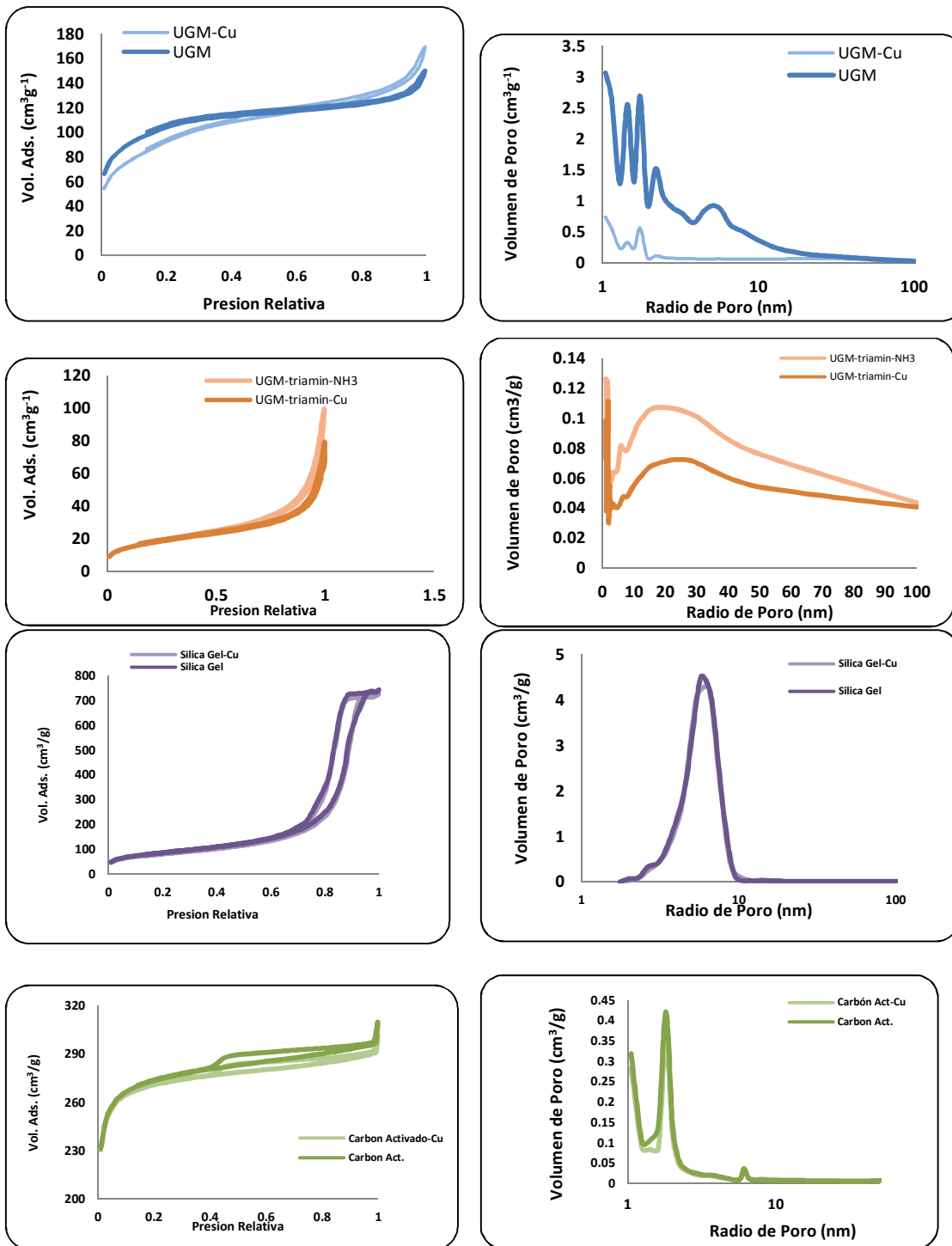
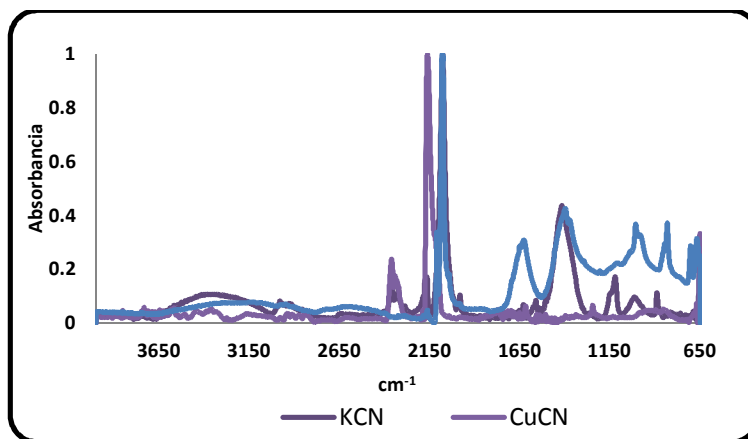


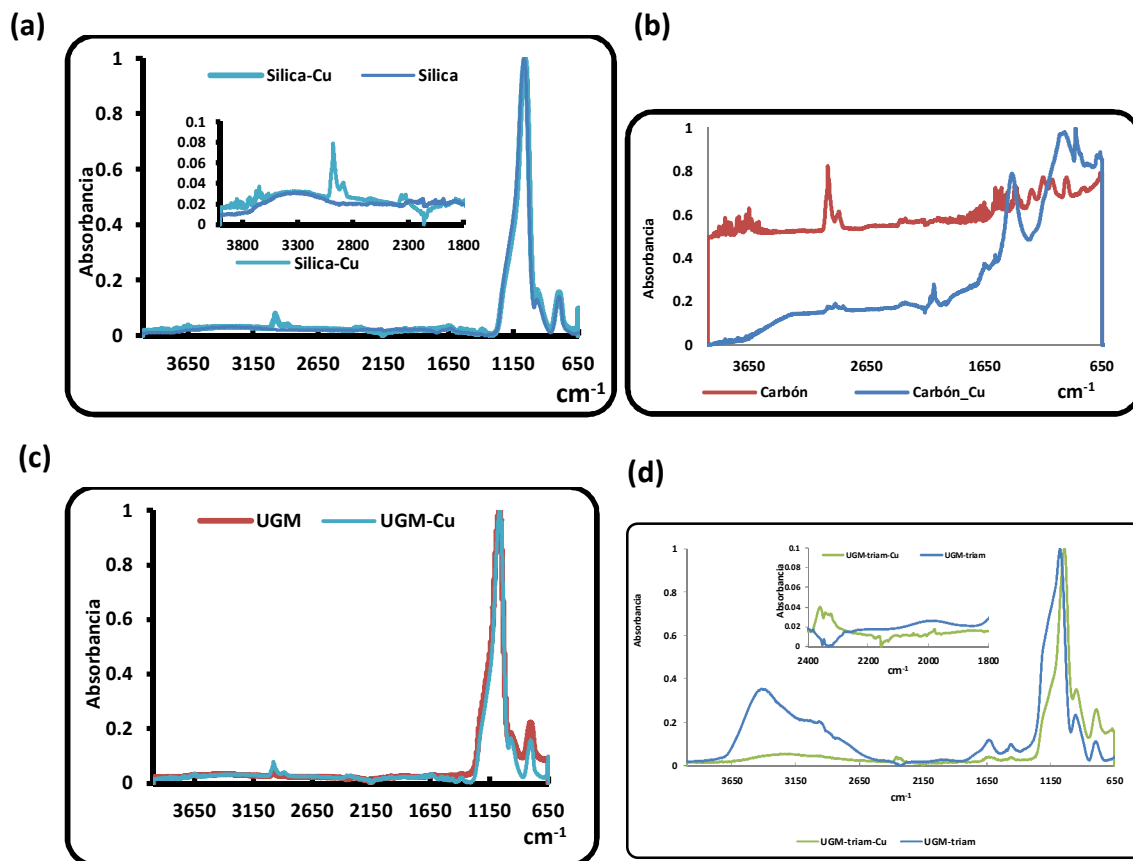
Figura 5.16. Estudios de Fisorción de los materiales adsorbidos con cobre.

Los estudios comparativos de FTIR del KCN, CuCN y  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ; mostraron la banda  $\nu\text{CN}$  del cianuro a  $2070$  y  $2160\text{ cm}^{-1}$  para el CN libre y el CuCN respectivamente [52]; la banda  $\delta\text{C-N}$  se observa a  $1400\text{ cm}^{-1}$  para el cianuro libre únicamente (Figura 5.17), mientras que el complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ , mostró la banda  $\nu\text{CN}$  a  $2082.7\text{ cm}^{-1}$  y la  $\delta\text{CN}$  se observa a  $1450$  y  $1391\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.17). Estos estudios, permitirán identificar las bandas CN del cianuro presente en los materiales adsorbidos y la posible especie adsorbible en dichos materiales.

La Figura 5.18, muestra los espectros de FTIR de los materiales con Cu adsorbido, en donde se *puede* observar para el carbón activado la banda CN a  $2112$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma la adsorción de especies de Cu-CN en el material (Figura 5.18b). La Figura 5.15 a y c, muestran los espectros de FTIR de la silica gel y la UGM adsorbidas con cobre, en donde se observa invertida la banda CN de las especies de cianuro a  $2147\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere al CuCN o  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  como especie adsorbible en estos materiales (UGM, silica gel y carbón activado). La UGM-triam no presenta señales correspondientes a especies de cianuro adsorbidas en el material, lo que sugiere, en este caso la sorción únicamente del cobre en el material y no de especies Cu-CN como se observa en los otros materiales (Figura 5.18 d).



**Figura 5.17.** Estudios de FTIR comparativos del CuCN,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y KCN.

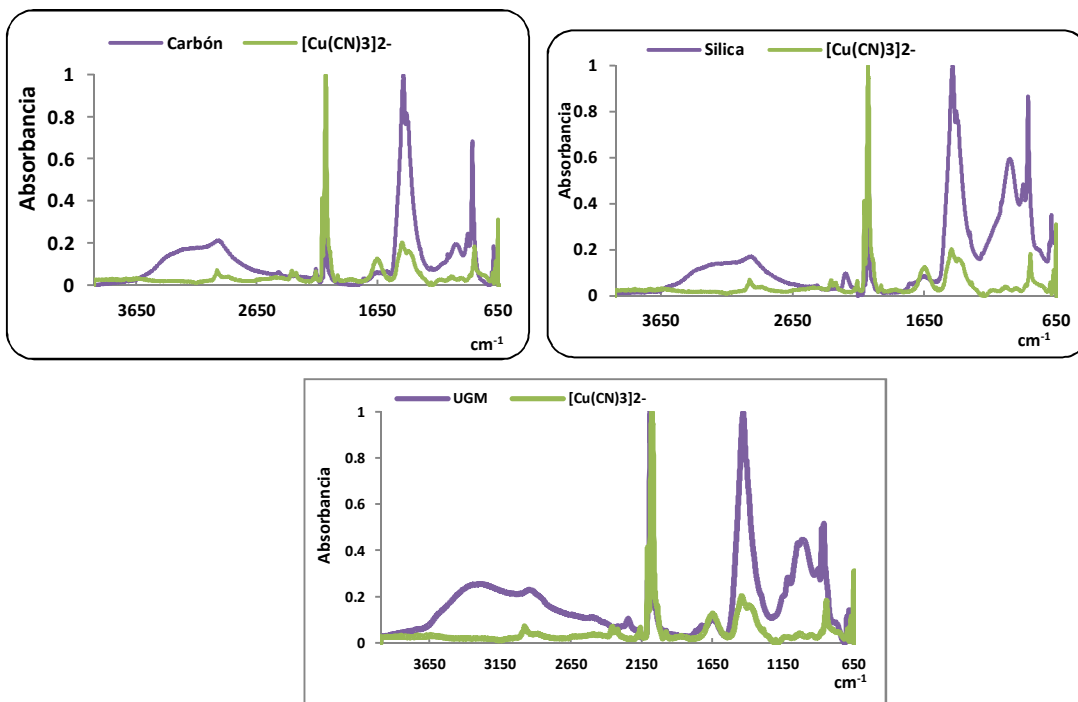


**Figura 5.18.** FTIR comparativos de los materiales adsorbidos con Cu(I): (a) Silica Gel, (b) Carbón Activado, (c) UGM y (d) UGM-triam.

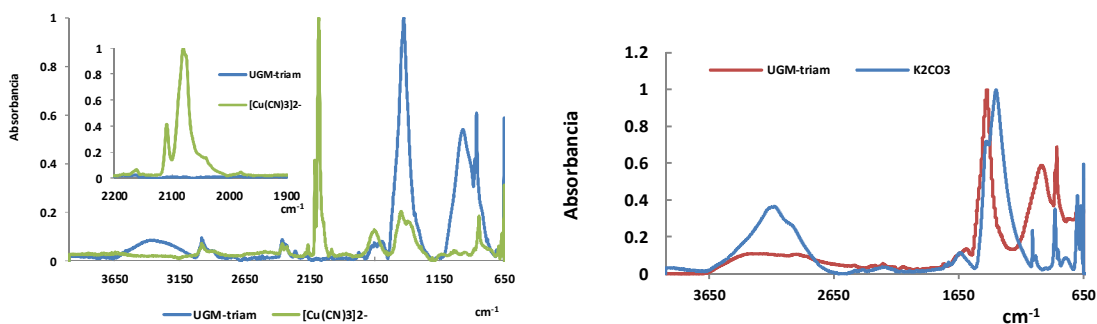
Por otro lado el estudio de las especies remanentes en la solución de  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  utilizada para los estudios de adsorción de Cu(I) a 20 min, se muestra en la Figura 5.19, en donde se puede observar tanto para el carbón activado, la silica gel y la UGM la presencia del complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  remanente en la solución y dado a que en estos materiales se observa una pequeña caída en la concentración del cianuro libre y la presencia de especies de CuCN en el material, se puede confirmar que el mecanismo de adsorción en estos materiales se lleva a cabo mediante el desplazamiento químico de los equilibrios de adsorción de las especies Cu-CN de acuerdo al mecanismo propuesto por Dai y col. [28].

Sin embargo, la solución remanente de la adsorción del Cu(I) con la UGM-triam, no muestra ninguna banda de  $\text{CN}^-$  o  $\text{CON}^-$ , entre los  $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ , la ausencia de estas banda tanto en la solución residual de la adsorción, como en el material adsorbido,

demuestra la destrucción del cianuro en el sistema (Figura 5.20 a). La presencia de las bandas anchas e intensas a 1440 y 999  $\text{cm}^{-1}$ , sugieren la presencia de carbonato en la solución residual, por lo que la destrucción del cianuro con la UGM-triam se da a mineralización total (Figura 5.20 b).



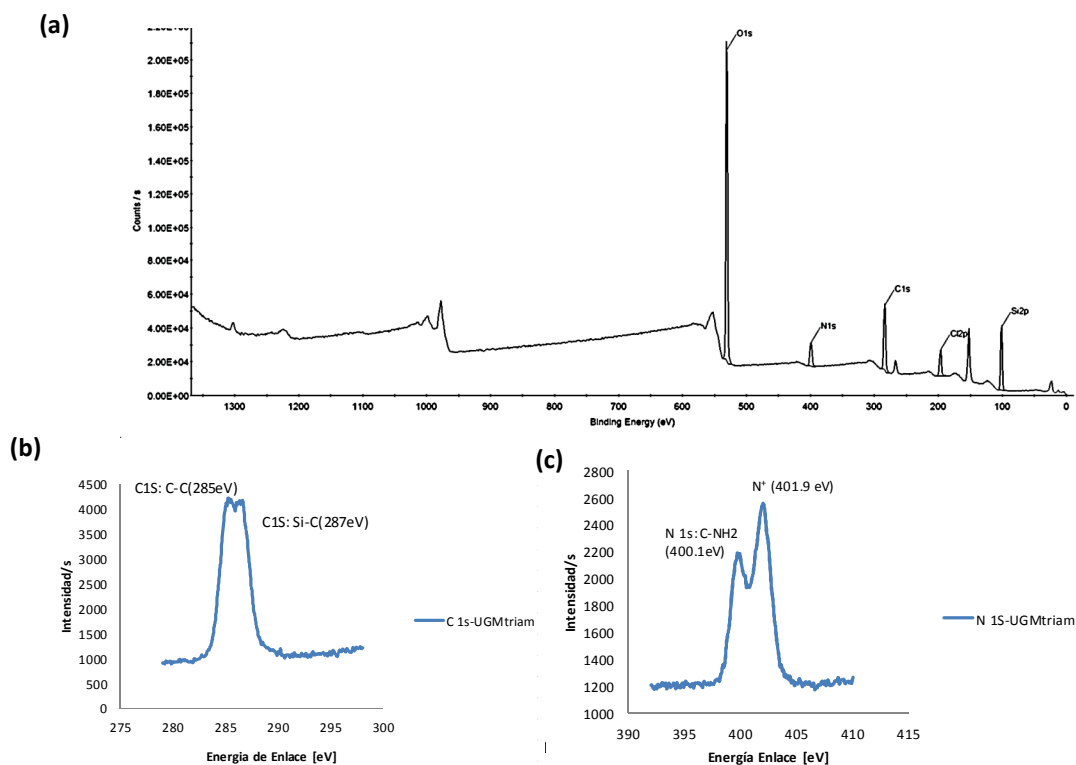
**Figura 5.19.** Estudios de FTIR de las soluciones remanentes del proceso de adsorción de Cu(I) con la UGM, carbón activado y silica gel.



**Figura 5.20.** Espectros de FTIR de la disolución remanente del  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  después de la adsorción del Cu(I) con la UGM-triam (a) y Espectro de FTIR comparativo entre la solución remanente de la adsorción de Cu(I) con la UGM-triam y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

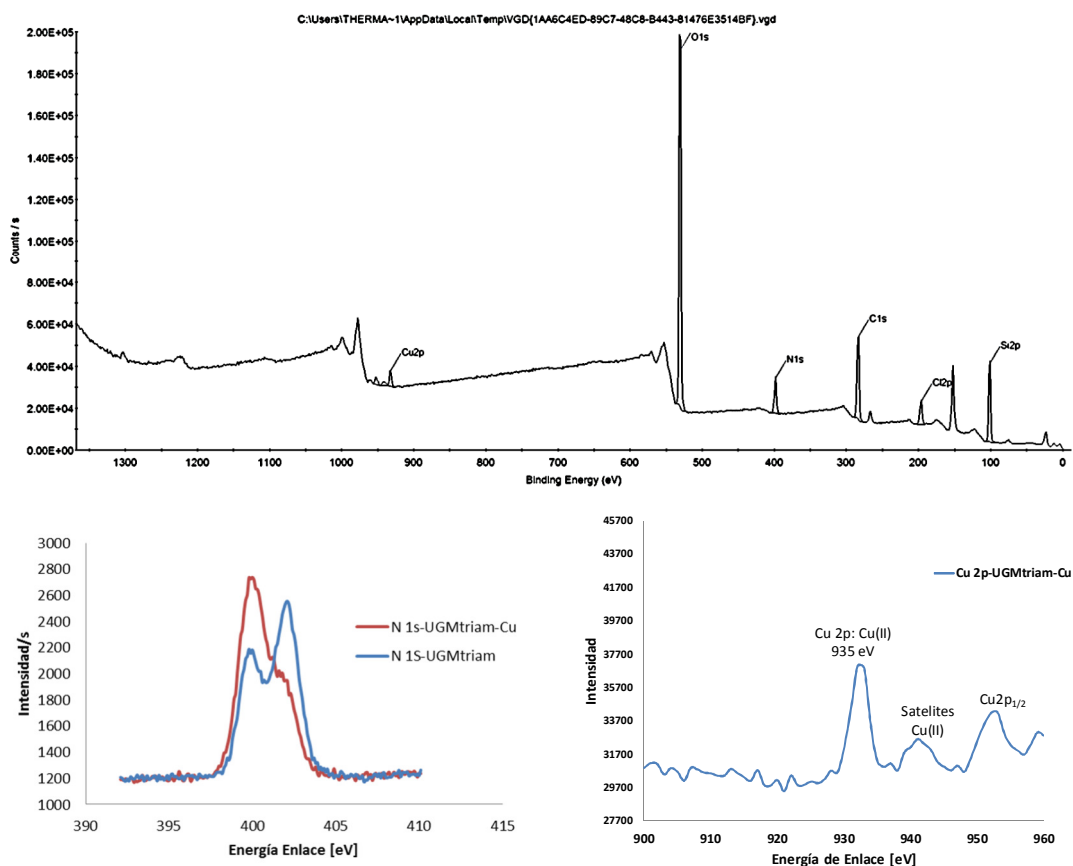
Estos resultados demuestran la destrucción del cianuro a carbonato con la UGM-triam y la adsorción del cobre por la quelatación de este con los grupos amino del material destruyendo el complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  presente en la solución de trabajo.

El estudio por XPS de la UGM-triam sin adsorber, mostró energías de enlace a 532.88, 103.6 eV que corresponden a las bandas de O 1s y Si 2p de la  $\text{SiO}_2$ , la banda C1s se observó a 285.8 y 286.8 eV que corresponden a los enlaces C-C de los carbonos ( $\text{sp}^3$ ) de los grupos propildietiltriamina y del C-Si del sistema [59-61] (Figura 5.21); se observaron dos bandas correspondientes a la energía de enlace N 1s a 400.1 y 401.19 eV que se asignan a los grupos amino y amino protonados presentes en el material respectivamente, mostrando una razón de grupos  $\text{N}^+/\text{N}$  de 1.19 (Figura 5.21) [59]. La composición del material observado por XPS se resume en la Tabla 5.3, en donde puede observarse la presencia de un 7.1% W de Cl en el material que corresponde a impurezas del aminosilano precursor utilizado y alrededor de un 23% de materia orgánica presente, similar al observado por gravimetría (30%).



**Figura 5.21.** (a) Estudios por XPS de la UGM-triam, (b) Energía de enlaces de los C 1S presentes en la UGM-triam y (c) Energías de enlaces N 1s presentes en la UGM-triam.

El análisis por XPS del material adsorbido con cobre, mostro la presencia del cobre en el material en un 2.2%w (Tabla 5.3). La Figura 5.22 a, muestra el XPS del material con cobre adsorbido, en donde se puede observar las bandas para el O, Si, N y C del material amino modificado y la banda poco intensa del cobre presente en el material. La banda del enlace N1s a 401.9 correspondiente a las aminas protonadas del material no se observa en el material adsorbido y la banda N 1s de los grupos C-NH<sub>2</sub> se observa a 399.8 eV un poco recorrida con respecto a la observada en la UGM-triam a 400.1 eV (Figura 5.22 b), lo que sugiere la coordinación de los nitrógenos del material con el cobre [62,63]. El cobre observado en el material adsorbido muestra las bandas correspondientes a Cu(II) de Cu2p a 935 eV, satélites a 945 eV y la banda Cu2p<sub>1/2</sub> a 955.1eV. Estos resultados demuestran la extracción del cobre de los efluentes Cu-CN mediante la quelatación débil con los grupos amino funcionalizantes del material y la oxidación de este de Cu(I) a Cu(II) en el sistema.



**Figura 5.22.** (a) Estudios por XPS de la UGM-triam-Cu, (b) Energía de enlaces de los N 1S presentes en la UGM-triam-Cu y (c) Energías de enlaces Cu 2p presentes en la UGM-triam-Cu.

**Tabla 5.3.** Composición observada por XPS de la UGM-triam y la UGM-triamCu

	% Peso ( % atómico)					
	Si	O	C	N	Cl	Cu
<b>UGM-triam</b>	32.5(26.1)	37.3(42.1)	17.4(20.9)	5.7(3.6)	7.1(7.4)	-
<b>UGM-triamCu</b>	32.2(26.1)	37.3(42.4)	17.3(20.9)	5.6(7.3)	5.4(2.8)	2.1(0.6)



### 5.3 Efecto de la $[O_2]$ en la destrucción del CN- con la UGM, UGM-triam, Silica Gel y Carbón activado.

De acuerdo al esquema de adsorción de Cu(I) en sistemas Cu-CN para la UGM-triam, propuesto por Arenas y col. (Figura 3.6), la destrucción del cianuro en el sistema es dependiente de la concentración del oxígeno en éste, por lo que la evaluación de la concentración del oxígeno fue un parámetro de estudio en este trabajo y de acuerdo a los resultados observados anteriormente, podemos indicar:

- I. La solución de trabajo presenta como especies de cobre predominante al  $[Cu(CN)_3]^{2-}$  en un 91% de la composición y como especies minoritarias al  $[Cu(CN)_2]^-$  y  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  en un 7.7 y 1.2 % de la composición. Lo que implica en este sistema, el estudio de la adsorción del  $[Cu(CN)_3]^{2-}$  en estos sistemas, que es la especie predominante en efluentes de cianuración con alto contenido de cobre.
- II. Tanto el carbón activado, la silica gel y la UGM presentan una capacidad de adsorción de cobre moderada del alrededor del 30%
- III. El Carbón activado, la silica gel y la UGM presentan remoción de cianuro libre y total moderada de alrededor de un 6-34% y 11-19% respectivamente, correspondiente a la adsorción de los complejos Cu-CN. Por lo que la caída de la concentración del cianuro en estos materiales no es por destrucción, sino por la adsorción de complejos Cu-CN.
- IV. La UGM, silica gel y carbón activado adsorben el cobre vía  $[Cu(CN)_2]^-$  con la involucración del desplazamiento de los equilibrios de los complejos Cu-CN presentes en el sistema.
- V. La destrucción de cianuro a mineralización total ( $CO_3^{2-}$ ) se observa en la UGM-triam.
- VI. Se observa destrucción de cianuro libre y acomplejado en el sistema con la UGM-triam.
- VII. La especie de cobre adsorbible en la UGM-triam, podría ser Cu(II), lo que implica la oxidación del Cu(I) del sistema a Cu(II).

Estos resultados obligan a considerar como posible agente oxidante al oxígeno del medio, tal y como se sugiere en los estudios reportados por Arenas y col. [16] y la posible involucración del sistema UGM-triam-Cu en la destrucción del cianuro. Por lo que la

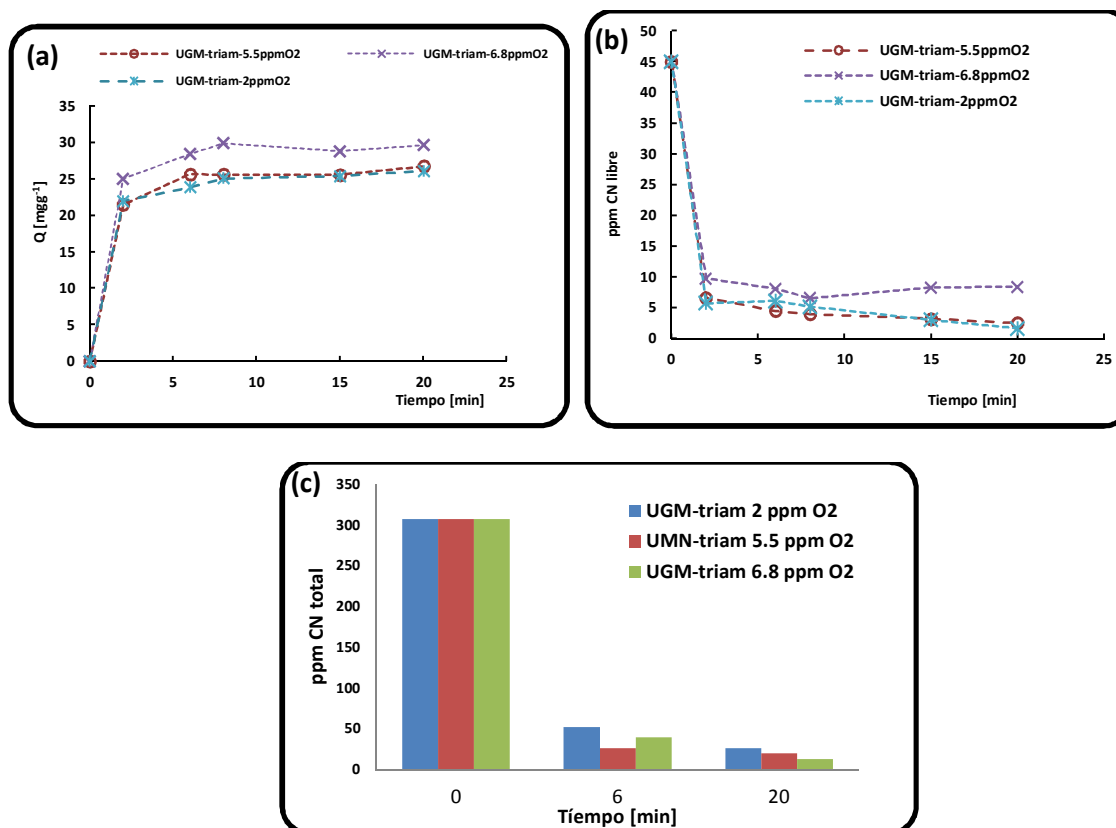
evaluación del efecto de la concentración del oxígeno en la adsorción del cobre y la destrucción del cianuro se muestran a continuación.

La Figura 5.23, muestra el efecto de la concentración del oxígeno en la adsorción de cobre y en la concentración de cianuro durante la adsorción con la UGM-triam; como se observa en la Figura 5.23a, la adsorción del cobre con este material, es estable independientemente de la concentración del oxígeno en el sistema y solo se observa una caída leve en el porcentaje de remoción de un 97% en aire (6.8ppm de O<sub>2</sub>) a un 95% con 2 y 5.5 ppm de O<sub>2</sub> en el sistema. Estos resultados sugieren un efecto mínimo en la capacidad de adsorción del material con respecto a la concentración del oxígeno, lo que implica que la oxidación del cobre(I) a cobre(II) durante la adsorción es independiente del oxígeno en el medio, por lo que en ésta se involucra un posible mecanismo de oxidación de esfera externa [53], en donde la oxidación del Cu(I) se genere por la apertura del campo (desdoblamiento de los orbitales d) del cobre por su coordinación con los grupos amino donadores de la UGM-triam. Debe mencionarse que aunque no se determinó el estado de oxidación del cobre en el material adsorbido, la coloración azul intensa en el material (Figura 5.24) sugiere la formación de complejos Cu(II)-N.

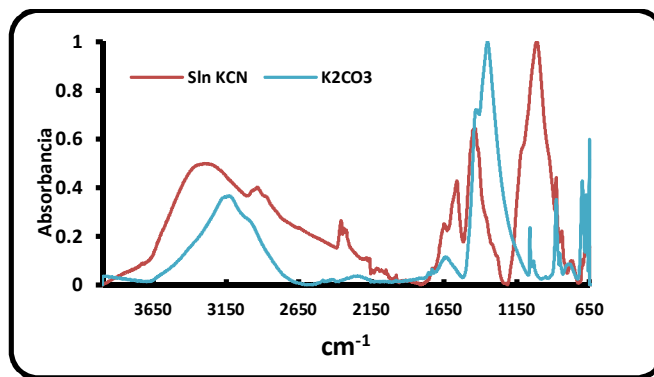
La oxidación del cianuro a carbonato, se observó en este material, durante la adsorción del cobre del sistema, sin embargo en forma similar a la adsorción del cobre, no se observa una variación o efecto importante en la destrucción de éste con respecto a la concentración del oxígeno en el medio (Figura 5.23 b y c); se observa una disminución en la destrucción del cianuro total en el sistema de 96% a 94 y 91%, observándose un efecto pequeño en la destrucción del cianuro con respecto a la concentración del oxígeno, por lo que la principal especie oxidante para la destrucción del cianuro no puede considerarse el oxígeno del medio; en este sentido se propone un efecto catalítico del material en la oxidación del cianuro y como posible especie oxidante el agua o peróxido de hidrógeno presente en el medio (Esquema 5.3).

Por otro lado la evaluación de la dependencia de la destrucción del cianuro en el sistema con respecto a la adsorción de cobre, se estudió la capacidad de oxidación del cianuro en una solución de KCN con el material a 20 minutos de contacto (tiempo del equilibrio de adsorción de cobre), observándose una caída en la concentración del cianuro en el sistema de 50 a 15 ppm de cianuro que corresponden al 69.8% de oxidación, un

porcentaje inferior al observado a la destrucción del cianuro en los sistemas Cu-CN del 96%. Esta disminución en la capacidad de destrucción del cianuro *sugiere que el material presenta una capacidad catalítica en la destrucción del cianuro y que ésta se ve mejorada con la presencia de cobre en el sistema*. Es bien conocido el efecto catalítico del Cu(II) en la destrucción de cianuro con oxidantes fuertes como es el  $\text{Cl}_2$  [54-56, 58] y la capacidad foto-catalítica de sistemas sílice-Cu o zeolitas-Cu en la destrucción de contaminantes[47-49]. En este sentido se considera como ya se mencionó que el cobre mejora el efecto catalítico con la destrucción del cianuro del sistema. La destrucción del cianuro en la solución de KCN se evaluó determinando la concentración del cianuro en el sistema y caracterizando la solución residual por FTIR, en donde se confirmó la presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en el sistema y con este la destrucción del cianuro, debe mencionarse que también se observa una banda intensa a  $1020\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración Si-O-Si de la red de sílice del material (Figura 5.24).



**Figura 5.23.** Efecto de la concentración del oxígeno en la destrucción del cianuro con la UGM-triam.



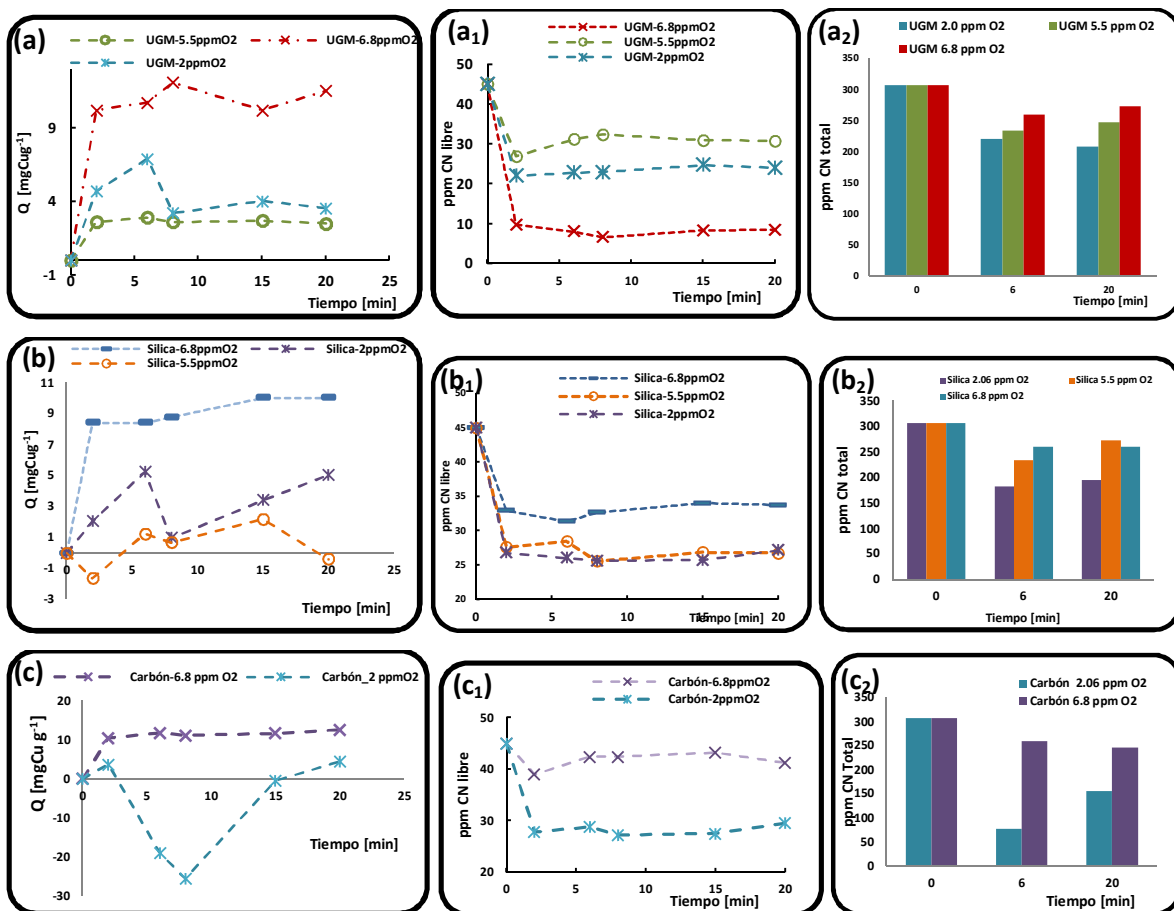
**Figura 5.24.** Espectros comparativos de FTIR del  $K_2CO_3$  y la solución residual después del estudio de destrucción de cianuro con KCN y la UGM-triam.

La Figura 5.25, muestra el efecto del oxígeno en la adsorción del cobre y en la concentración del cianuro en el sistema con el carbón activado, la silica gel y la UGM. En estos estudios, se puede observar una estabilidad regular en la adsorción de cobre con la UGM independientemente de la concentración del oxígeno en el sistema, por otro lado la concentración del cianuro libre y total en el sistema tiende a aumentar y disminuir con respecto al tiempo durante el proceso de adsorción (Figura 5.25 a,  $a_1$ ,  $a_2$ ), lo que sugiere la movilidad de la concentración del cianuro por los desplazamientos de los equilibrios químicos de las especies de Cu-CN presentes en el sistema y la adsorción del complejo CuCN o  $[Cu(CN)_2]^-$  en el sistema, tal como lo sugieren los estudios de FTIR antes expuestos, este mecanismo de adsorción es independiente de la concentración del cianuro en el sistema.

Las Figuras 5.25 b,  $b_1$ ,  $b_2$ , c,  $c_1$  y  $c_2$ ; muestran el efecto del oxígeno en la adsorción de cobre y en la concentración de cianuro libre y total en el sistema durante el proceso de adsorción con silica gel y carbón activado respectivamente, en donde puede observarse una alta inestabilidad en el proceso de adsorción de las especies Cu-CN en el sistema con respecto a la concentración del oxígeno y en forma similar a la UGM, se observa independientemente de la concentración del oxígeno un aumento y disminución en la concentración del cianuro en el sistema, lo que sugiere la movilidad de los equilibrios químicos a la especies menos solubles de cobre y su adsorción en el sistema.

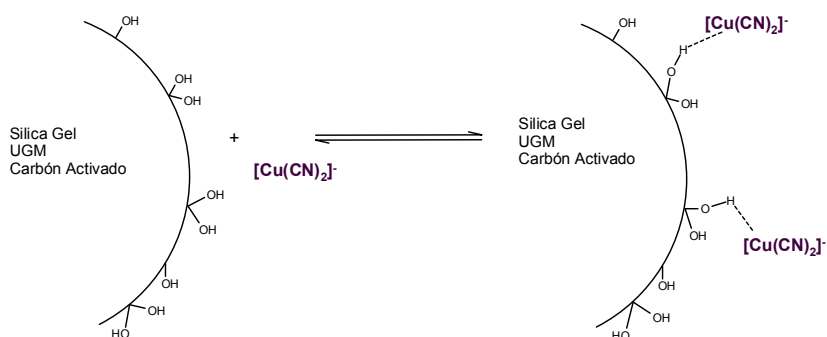
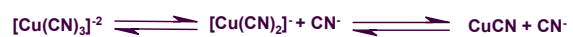
Estos estudios sugieren la adsorción de las especies CuCN o  $[Cu(CN)_2]^-$  en el carbón activado, silica gel y UGM vía la movilidad de los equilibrios químicos de las especies presentes independientemente de la concentración del oxígeno en el sistema y la capacidad de la UGM-triam para la destrucción del cianuro a carbonato

independientemente de la concentración del oxígeno en el sistema, mejorándose esta con la presencia del cobre en el medio (Esquema 5.4).

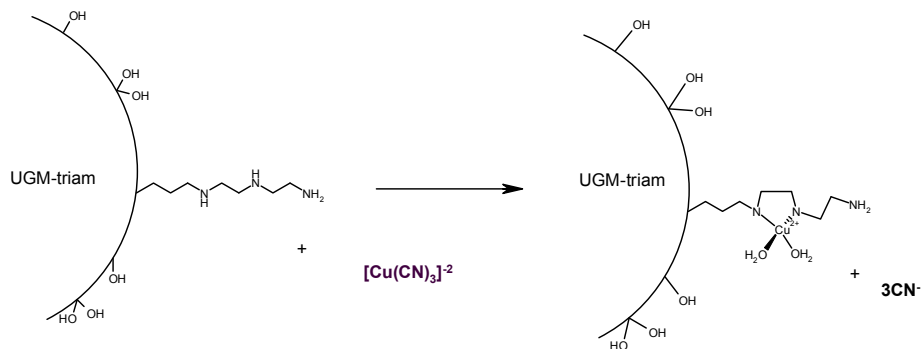


**Figura 5.25.** Efecto de la concentración del oxígeno en la adsorción de Cu-CN con la (a) UGM, (b) Silica Gel y (c) con carbón activado. (a<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>) y (c<sub>1</sub>) Efecto de la concentración del oxígeno en la concentración de cianuro libre en el sistema y (a<sub>2</sub>), (b<sub>2</sub>) y (c<sub>2</sub>) Efecto de la concentración del oxígeno en la concentración del cianuro total en el sistema.

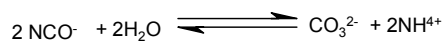
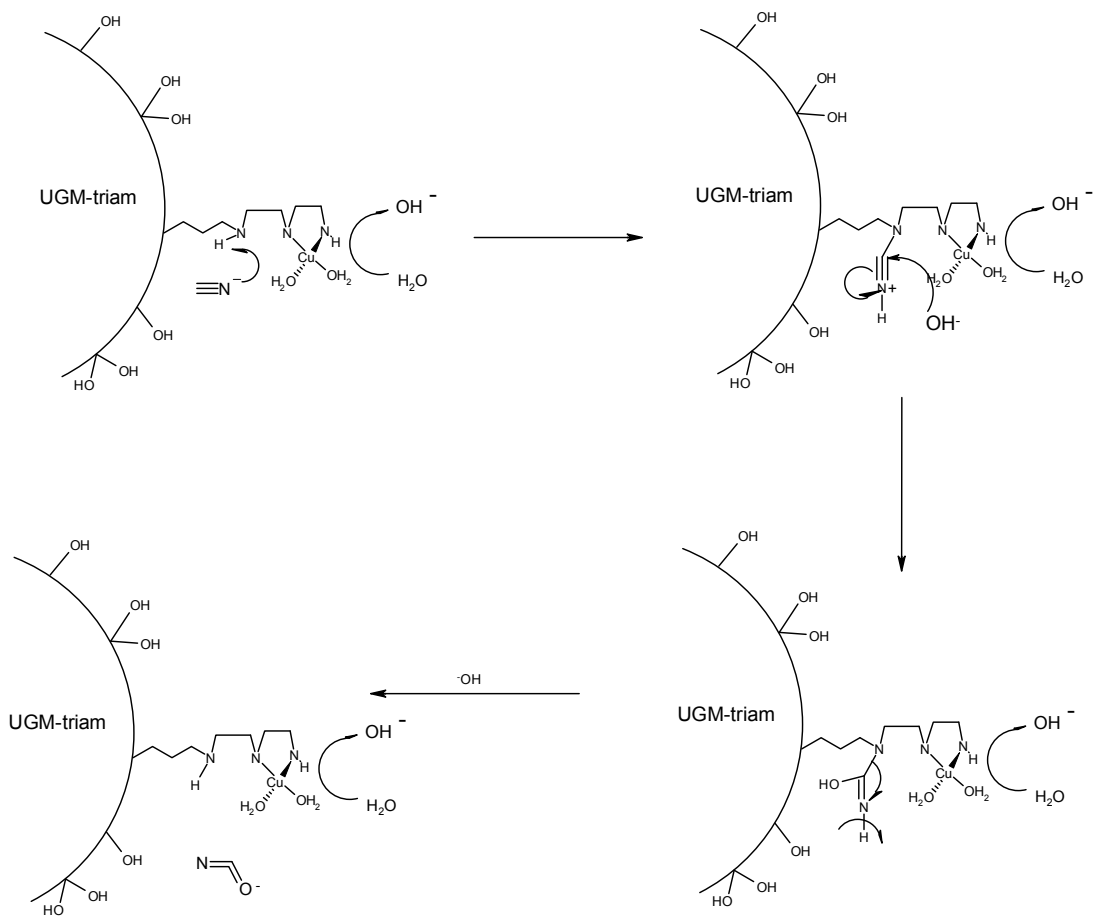
(a)



(b)



**Esquema 5.3.** Posible mecanismo de adsorción del Cu(I) con la silica gel, la UGM y el carbón activado (a) y la UGM (b).



**Esquema 5.4.** Posible mecanismo de destrucción del cianuro del sistema con la UGM-triam.



## Conclusiones generales

Los estudios realizados en este proyecto, permiten concluir que el mecanismo de adsorción del Cu(I) en sistemas de  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  con la silica Gel, UGM y Carbón activado, se lleva a cabo mediante la fisisorción del complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  en la superficie de los materiales mediante interacciones electrostáticas tipo puentes de hidrógeno. La presencia de este complejo en el sistema se encuentra en una concentración baja, correspondiente al 7% de la composición por lo que la movilidad de los equilibrios de formación entre el complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  permiten la formación de dicho complejo y su adsorción con dichos materiales adsorbentes. La capacidad de remoción de Cu(I) con estos materiales es baja permitiendo la remoción del cobre del sistema en un 30%.

La concentración del oxígeno en el sistema favorece la estabilidad en la adsorción del cobre en los sistemas Cu-CN con la silica gel, la UGM y el carbón activado, observándose también una caída en su capacidad de adsorción en alrededor del 50 %, estos resultados sugieren una inestabilidad en los equilibrios de formación de los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  presentes en el sistema.

La UGM-triam mostró una remoción arriba del 90% del cobre presente en el sistema y una mayor estabilidad en la adsorción de éste, observándose la adsorción del cobre mediante su quelatación con los grupos amino donadores del material y no la adsorción de complejos Cu-CN en este sistema.

Se observó la destrucción de prácticamente el 90% del cianuro total del sistema a carbonato, observándose que en dicho proceso el oxígeno no es el principal agente oxidante, proponiéndose que los hidroxilos presentes en el medio son el agente oxidante. La formación de dichos hidroxilos, esta catalizada por los complejos de Cu-N formados durante la adsorción del cobre en la UGM-triamin.

## 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] Habashi, F. (1967) **“Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions”**. Montana, Department of Metallurgy, Montana College of Mineral Science and Technology, pp. 42.
- [3] Habashi, F. (1999) **“Kinetics of Metallurgical”** Laval University Bookstore.
- [4] Fink, C. K. and G. L. Putman. (1950) **“The action of Sulphide Ion and of Metals Salts on the Dissolution of Gold in Cyanide Solutions”**. Mining Engineering Transactions (187) pp. 952-955.
- [5] Yannopoulos J.C. (1991) **“Treatment of Refractory Gold Ores”** (Chapter 5). The Extractive Metallurgy of Gold. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 79-110.
- [6] 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.
- [7] Dai X., Breuer P. L. (2009) **“Cyanide and Copper Cyanide Recovery by Activated Carbon”** Minerals Engineering (22) pp. 469-476.
- [8] Xie F., Dreisinger D. B. (2010) **“Copper Solvent Extraction from Alkaline Cyanide Solution with Guanidine Extractant LIX 7950”** Trans. Nonferrous Met. Soc. China (20) pp. 1136-1140.
- [9] Alonso-González O., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A. (2009) **“Copper Removal from Cyanide Solution by Acidification”** Minerals Engineering (22) pp. 324-329.
- [10] Muir D. M. (2011) **“A Review of the Selective Leaching of Gold from Oxidized Copper-Gold Ores with Ammonia-Cyanide and New Insights for Plant Control and Operation”** Minerals Engineering (24) pp. 576-582.
- [11] Dai X., Jeffrey M. I., Breuer P. L. (2010) **“A mechanistic Model of the Equilibrium Adsorption of Copper Cyanide Species on to Activated Carbon”** Hydrometallurgy (101, 3-4): 99-107.

[12] 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.

[13] 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.

[14] Carreon Barrientos N. V. (2013). **“Estudio de la Remoción de Complejos de Cobre-Cianuro [Cu (CN)<sub>n</sub>] <sup>1-n</sup> Provenientes de la Industria Minera con Materiales Mesoporosos SBA-15”**. Tesis para la obtención de grado de Ingeniero Ambiental; Universidad de Guanajuato.

[15] 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.

[16] 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

[17] Méndez Peralta Dulce M. (2009) **“Procesos Hidrometalúrgicos en la minería de oro, plata, cobre y uranio”**. Universidad de Sonora, División de ingeniería Civil y Minas. pp. 40

[18] <http://www.airliquide.cl/es/sectores-de-actividad/mineria-1/oxigenacion-de-proceso-de-cianuracion-de-oro-y-pla.html>

[19] Muir D., La Brooy S., Cao C. **“Recovery of Gold from Copper-Bearing Ores”** In: *World Gold 89-Gold Forum on Technology and Practices (1989)* Reno, Nevada, USA, pp:363-374.

[20] Muir D., La Brooy S., Fenton K. **“Processing Copper-Gold Ores with Ammonia or Ammonia-Cyanide Solution”** In: *World Gold 91. (1991)* Cairns, Australia, pp:145-150.

[21] Sehic O. A. **“An Update on the K-process”** In: *Proceeding of Randol Perth International Gold Conference (1988)* pp: 184-187.

[22] Chen C., Lung T., Wan C., **“A Study of the Leaching of Gold and Silver by Acido-thioureaion”** *Hydrometallurgy (1980)* 5(2-3):207-212.

[23] Costello M., Ritchie I., Lunt D. **“Use of the Ammonia Cyanide Leach System for Gold Copper Ores with Reference to the Retreatment of the Torco Tailing”** *Minerals Engineering* (1992) 5(10-12): 1421-1429.

[24] Robbins G. **“Historical Development of the INCO SO<sub>2</sub>/Air Cyanide Destruction Process”** *CIM Bulletin* (1996) pp: 63-69.

[25] Young C. **“Remediation Technologies for the Management of Aqueous Cyanide Species”** *In: Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects (TMS Annual Meeting, New Orleans, USA). Minerals, Metals and Materials Society/AIME, (2001) Warrendale, PA, pp: 175-194.*

[26] Marsden J., House I. **“The Chemistry of Gold Extraction”** (2006) 2do ed. SME Inc., Littleton, Colorado, USA.

[27] Fleming C. A., Nicol M. J. **“The Adsorption of Gold Cyanide onto Activated Carbon. III Factors Influencing the Rate of Loading and the Equilibrium Capacity”** *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* (1984) 84(4): 85-93.

[28] Sceresini B. **“Gold-Copper Ores”** *In: Adams M. D. (Ed), Advances in Gold Ore Processing, Elsevier, Amsterdam (2005) pp:789-824.*

[29] Scerisini B., Richardson P **“Development and Application of a Process for the Recovery of Copper and Complexed Cyanide from Cyanide Slurries”** *In: Randol Gold Forum Cairns '91 Proceeding (1991) pp:265-269.*

[30] Luckey G. C. Van Deventer J. S. J., Shallcross D. C. **“Selective Elution of Copper and Iron Cyanide Complexes from Ion Exchange Resins Using Saline Solution”** *Hydrometallurgy* (2000) 56: 217-236.

[31] Luckey G. C. Van Deventer J. S. J., Shallcross D. C. **“The Effect of Functional Group Structure on the Elution of Metal Cyanide Complexes from Ion-Exchange Resins”** *Sep. Sci. Technol.* (2000) 35: 2393-2413.

[32] Green B. R., Kotze M. H., Wythe J. P. **“Development in Ion Exchange: The Mintek Perspective”** *J. Miner. Met. Mater. Soc.* (2002) 54(10): 37-43.

[33] Fleming C. A., Grot W. G., Thorpe J. A. **“Hydrometallurgical Extraction and Recovery of Copper, Gold and Silver Via Cyanidation and Electrowinning”** (1997) **US5667557.**

[34] Fleming C. A., Grot W. G., Thorpe J. A. **“Hydrometallurgical Extraction Process”** (1998) **US5807421.**

[35] Fleming C. A. **“Cyanide Recovery”** *In: Adams M. D. (ED), Advances in Gold Ore Processing, Elsevier, Amsterdam (2005) pp:703-727.*

- [36] Fernando K., Tran T., Laing S., Kim M. J. **“The Use of Ion Exchange Resins for the Treatment of Cyanidation Tailings: Part.1 Process Development of Selective Base Metal Elution”** *Minerals Engineering* (2002) 15:1163-1171.
- [37] Fernando K., Tran T., Zwolak G. **“The Use of Ion Exchange Resins for the Treatment of Cyanidation Tailings: Part. 2 Pilot Plant Testing”** *Minerals Engineering* (2005) 18:109-117.
- [38] Dai X., Breuer P. L. **“Cyanide and Copper Cyanide Recovery by Activated Carbon”** *Mineral Engineering* (2009) 22: 469-476.
- [39] Dai X., Breuer P. L., Jeffrey M. I. **“Comparison of Activated Carbon and Ion Exchange Resins in Recovering Copper from Cyanide Leach Solution”** *Hydrometallurgy* (2010) 101(1-2) 48-57.
- [40] Xie F., Dresinger D. **“Copper Solvent Extraction from Waste Cyanide Solution with Lix 7820”** *Solvent Extr. Ion Exch.* (2009) 27(4): 459-473.
- [41] Xie F., Dresinger D. **“Studies on Solvent Extraction of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solution”** *J. Hazard. Mater.* (2009) 169(1-3): 333-338.
- [42] Xie F., Dresinger D. **“Recovery of Cyanide from Waste Cyanide Solution by LIX 7950”** *Minerals Engineering* (2009) 27:190-195.
- [43] Ulbrich M. **“Advanced Functional Polymer Membranes”** *Polymer* (2006) 47:2217-2262.
- [44] Adams M., Lawrence R., Bratty M. **“Biogenic sulfide for Cyanide Recycle and Copper Recovery in Gold-Copper Ore Processing”** *Minerals Engineering* (2008) 21(6):509-517.
- [45] Dai X., Breuer P. L., Jeffrey M. I. **“Electrowinning of Copper from Copper Cyanide Solution at Low pH”** *ECS Trans.* (2010) 28(6): 281-294.
- [46] Salazar-Hernández, Ma. Mercedes: **“Estudio de la formación y reactividad de alcóxidos de silicio obtenidos a partir de sílica gel”**. Tesis para la obtención del grado de Doctor en Química, Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, *Universidad de Guanajuato* (2009).
- [47] Salazar-Hernández M M, Leyva-Ramírez M A, Gutiérrez J A, **“Neutral alkoxy silanes from silica gel and N-phenyltiethanolamine”** *Polyhedron* (2009) 28, 4044–4050.
- [48] Yasushige Kuroda, Masakazu Iwamoto **“Characterization of cuprous ion in high silica zeolites and reaction mechanisms of catalytic NO decomposition and specific N<sub>2</sub> adsorption”** *Topics in Catalysis* (2004), 28(1–4): 111-118.

[49] Masakazu Iwamoto, Hidenori Yahiro, Kenji Tanda, Noritaka Mizuno, Yoshihiro Mine, Shuichi Kagawa “**Removal of Nitrogen Monoxide through a Novel Catalytic Process. 1. Decomposition on Excessively Copper Ion Exchanged ZSM-5 Zeolites**” *J. Phys. Chem.* (1991),95: 3727-3730

[50] Farid A. Harraz, Omar E. Abdel-Salam, Ahlam A. Mostafa, Reda M. Mohamed, M. Hanafy “**Rapid synthesis of titania-silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol-gel method for cyanide degradation and heavy metals removal**” *Journal of Alloys and Compounds* (2013), 551: 1-7

[51] Foo K Y, Hameed B H “**Insights into the modeling of adsorption isotherm systems**” *Chemical Engineering Journal* (2010) 156: 2-10.

[52] Foil A. Miller, Charles H. Wilkins “**Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions: Their Use in Qualitative Analysis**” *Analytical Chemistry* (1952), 24(8):1253-1294.

[53] Atkins Peter, Overton Tina, Rourke Jonathan, Weller Mark, Armstrong Fraser “**Química Inorgánica**”, Cuarta edición, Mc-Graw Hill: Impreso en China (2006).

[54] Botz, M.M., “**Overview of Cyanide Treatment Methods**”, *Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd.*, (2001): 28-30.

[55] J.R. Pargaa, S.S. Shukla, F.R. Carrillo-Pedroza. “**Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol**” *Waste Management* (2003) 23: 183-191

[56] E. Koksai, G. Ormanoglu, E.A. Devuyt, “**Technical Note Cyanide destruction: full-scale operation at Ovacik gold mine**” *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* (2003), 3(3): 270-280

[57] Elorza-Rodríguez E. “**Determinación de cianuro total en aguas según la Norma D 2036-91**” Universidad de Guanajuato: 9-11.

[58] Farid A. Harraz, Omar E. Abdel-Salam, Ahlam A. Mostafa, Reda M. Mohamed, M. Hanafy “**Rapid synthesis of titania-silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol-gel method for cyanide degradation and heavy metals removal**” *Journal of Alloy and Compounds* (2013) 551:1-7.0

[59] Metwalli E., Haines D., Becker O., Cazon S., Pantano C. G. “**Surface characterization of mono-, di, and tri-aminosilane treated glass substrates**” *Journal of Colloid and Interface Science* (2006) 298:825-831.

[60] Dietrich Paul M., Glamsch Stephan, Ehlert Christopher, Lippitz Andreas, Kulak Nora, Unger Wolfgang E. S. “**Synchrotron-radiation XPS analysis of ultra-thin**

**silane films: Specifying the organic silicon**” *Applied Surface Science* (2016) 363:406-411.

[61] Kusunoki I., Igari Y. “**XPS study of a SiC film produced with a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> beam**” *Applied Surface Science* (1992) 59(2):95-104

[62] Salvi Anna Maria, Langerame Fausto, Macchia Andrea, Sammartino Maria Pia, Laurenzi Tabasso Marisa “**XPS characterization pf (copper-based) coloured stains formed on limestone surface of outdoor Roman monuments**” *Chemistry Central Journal* (2012) 6(2): S10.

[63] Lavalley David K., Brace John, Winograd Nicholas “**X-ray photoelectron spectra of N-methyltetraphenylporphyrins: Evidence for a correlation of binding energies with metal-nitrogen bond distance**” *Inorganic Chemistry* (1979) 18(7):1776-1780.

## Anexo 1

### Caracterización de las propiedades texturales en materiales.

#### Estudios de Fisisorción de N<sub>2</sub>

La fisisorción de nitrógeno es una de las técnicas más utilizadas para la determinación de las propiedades texturales de los materiales porosos. Esta técnica consiste en dos componentes principales, el adsorbente y adsorbato, el primero se refiere al material poroso y el segundo al componente que se adsorberá el cual es comúnmente el nitrógeno; en esta técnica ambos materiales son colocados en un espacio cerrado a una temperatura constante y presión determinada, con la finalidad de que el nitrógeno sea adsorbido por la superficie del material poroso mediante fuerzas de atracción (Van der Waals) formadas entre el gas y el material poroso.

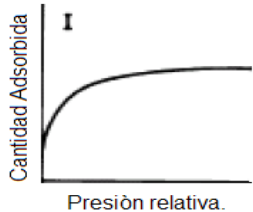
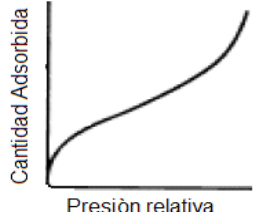
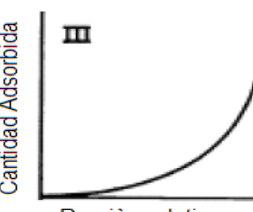
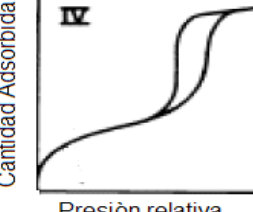
Una vez que se alcanzó el equilibrio en el sistema a presión constante, se continúa incrementando la presión del nitrógeno hasta alcanzar una presión saturada, y provocar la condensación del nitrógeno sobre la superficie del material y comenzar el proceso de desorción del nitrógeno.

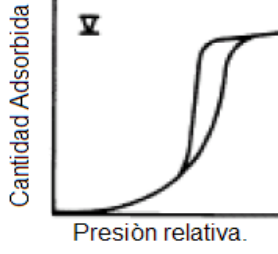
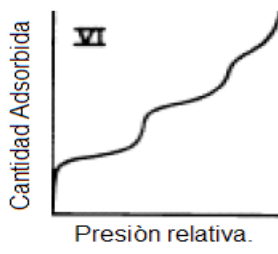
El proceso de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> generan gráficos denominados isotermas de adsorción y desorción. El proceso de desorción del adsorbato (N<sub>2</sub>) de la superficie permite la caracterización de los poros del material (forma) ya que la apertura entre ambas curvas (adsorción y desorción) comúnmente denominada lazo de histéresis es un indicativo de la forma en cómo se desorbe el adsorbato, es decir si existe un impedimento en el proceso de desorción por deformación o oclusión de los poros (cuellos de botella) o una interacción superficie adsorbato extremadamente fuerte.

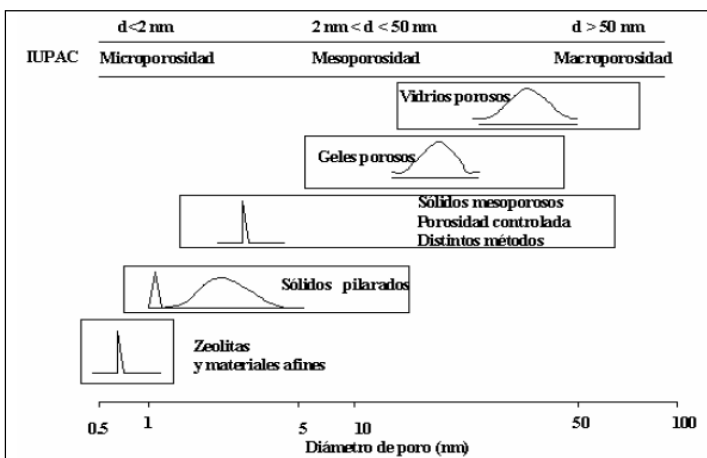
En la Tabla 1 se muestra la clasificación de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de acuerdo a la IUPAC. De acuerdo al tamaño de los poros según la IUPAC, los materiales se clasifican en micro, meso y macro poros (Esquema 1).



**Tabla 1.** Clasificación adoptada por la IUPAC para los seis principales tipos de isotermas de adsorción.

Isoterma.	Características.	Gráfica.
I	<p>Son características de los sólidos microporosos, debido al tamaño de poro se forman fuertes interacciones entre adsorbente-adsorbato de manera que bajas presiones prácticamente todos los poros del adsorbente se encuentran llenos de nitrógeno.</p>	 <p>Gráfica I: Cantidad Adsorbida vs. Presión relativa. La curva muestra una rápida elevación de la cantidad adsorbida a bajas presiones, seguida de una meseta que se aproxima a un valor constante a medida que la presión relativa aumenta.</p>
II	<p>Esta grafica es característica de materiales no porosos o macroporosos debido a la formación de una mono capa sobre la superficie del adsorbente, provocando un aumento en la presión de vapor.</p>	 <p>Gráfica II: Cantidad Adsorbida vs. Presión relativa. La curva muestra un aumento gradual y casi lineal de la cantidad adsorbida con la presión relativa.</p>
III	<p>Esta grafica representa de las interacciones adsorbente-adsorbato las cuales son muy débiles.</p>	 <p>Gráfica III: Cantidad Adsorbida vs. Presión relativa. La curva muestra una elevación muy lenta de la cantidad adsorbida a bajas presiones, que luego se acelera significativamente a altas presiones.</p>
IV	<p>Está grafica corresponde a materiales mesoporoso, su principal característica es un ciclo de histéresis asociado a la condensación y evaporación capilares dentro de los poros del adsorbato, tan bien se le atribuye la adsorción en monocapa-multicapa.</p>	 <p>Gráfica IV: Cantidad Adsorbida vs. Presión relativa. La curva muestra un ciclo de histéresis, con una curva de adsorción y una curva de desorción que forman un bucle, indicando la presencia de poros mesoporosos.</p>

V	Esta grafica también representa las interacciones formadas entre el adsorbente – adsorbato, solo que presenta un ciclo de histéresis	
VI	Esta grafica se presenta en forma escalonada causados por sistemas de adsorción sobre una superficie uniforme no porosa permite ver la formación secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores.	



Medios porosos	Diámetro (nm)
Microporoso	<2
Mesoporoso	2 < d < 50
Macroporoso	>50

**Esquema 1.** Clasificación y ejemplos de materiales, micro, meso y macro porosos.

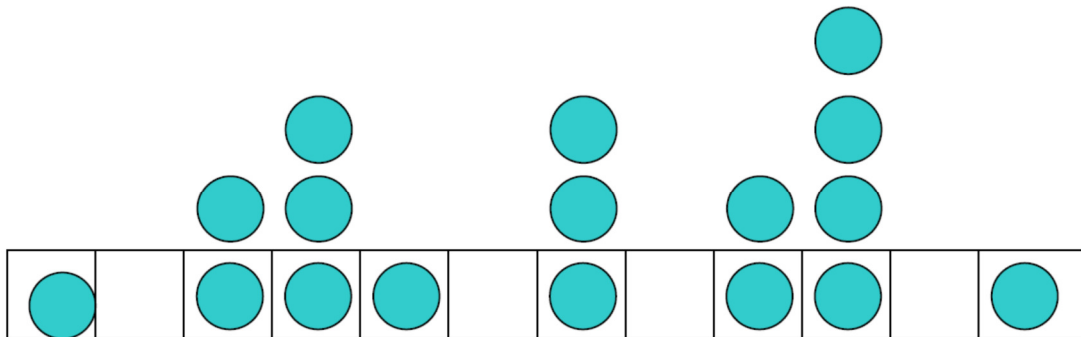
Los modelos de adsorción más utilizados en la caracterización de los materiales porosos, son el modelo de Langmuir y BET (Brauner, Emmett y Teller), el cual considera la adsorción en multicapas y la interacción entre adsorbato-adsorbato y adsorbato-sustrato. Para su deducción se parte de tres supuestos:

- i) todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- ii) la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.

iii) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) y el número total de centros de adsorción ( $n_0$ ). A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula. El grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito. Para su cálculo, de forma equivalente a la deducción de la isoterma de Langmuir, se establece la condición de equilibrio para cada una de las capas formadas, definiendo el número de posiciones de adsorción con  $j$  moléculas adsorbidas ( $s_j$ ).

Por ejemplo:



En este caso tenemos:

$s_0$ =número de posiciones de adsorción con 0 moléculas adsorbidas=4

$s_1$ =número de posiciones de adsorción con 1 moléculas adsorbidas=3

$s_2$ =número de posiciones de adsorción con 2 moléculas adsorbidas=2

$s_3$ =número de posiciones de adsorción con 3 moléculas adsorbidas=2

$s_4$ =número de posiciones de adsorción con 4 moléculas adsorbidas=1

En base a los valores de  $s_j$  podemos calcular  $n$  y  $n_0$ :

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = 0 \times 4 + 1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 2 + 4 \times 1 = 17 \quad (1)$$

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = 4 + 3 + 2 + 2 + 1 = 12 \quad (2)$$

Los valores de las  $s_j$  pueden relacionarse entre sí estableciendo la condición de equilibrio entre posiciones de adsorción con un número diferente de moléculas adsorbidas. para el caso de posiciones vacantes ( $s_0$ ) y posiciones con una única molécula ( $s_1$ ) esta condición de equilibrio viene dada por la isoterma de Langmuir:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{N\theta}{N(1-\theta)} = KP \quad (3)$$

La teoría de BET extiende esta relación postulando entre posiciones con  $j-1$  y  $j$  moléculas adsorbidas, siendo la constante de equilibrio  $K^*$  para todo valor de  $j > 1$ :

$$\frac{s_1}{s_{j-1}} = K^*P \text{ para } j = 2,3 \dots \quad (4)$$

Mediante el uso de esta ecuación y la anterior podemos relacionar cualquier  $s_j$  con el número de posiciones vacantes  $s_0$ :

$$s_j = K^*P s_{j-1} = (K^*P)^2 s_{j-2} = (K^*P)^{j-1} s_1 = KP (K^*P)^{j-1} s_0 \quad (5)$$

Si llamamos  $c = K/K^*$  (valor que dependerá únicamente de la temperatura) y  $x = K^*P$ , la relación anterior queda como:

$$s_j = c s_0 x^j \quad (6)$$

De esta manera ya estamos en disposición de evaluar el número total de moléculas adsorbidas y el número de posiciones de adsorción:

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = c s_0 \sum_{j=0}^{\infty} j x^j \quad (7)$$

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = s_0 + \sum_{j=1}^{\infty} s_j = s_0 + c s_0 \sum_{j=1}^{\infty} x^j \quad (8)$$

En estas expresiones aparecen dos series matemáticas convergentes cuyo valor es:

$$\sum_{j=0}^{\infty} jx^j = \frac{x}{(1-x)^2}; \sum_{j=1}^{\infty} x^j = \frac{x}{1-x} \quad (9)$$

quedando entonces:

$$n = \frac{cS_0x}{(1-x)^2}; n_0 = S_0 + \frac{cS_0x}{(1-x)} \quad (10)$$

La relación entre moléculas adsorbidas y posiciones de adsorción será por lo tanto el grado de recubrimiento  $\theta$ :

$$\frac{n}{n_0} = \frac{cS_0x/(1-x)^2}{(S_0(1-x)+cS_0x)/(1-x)} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (11)$$

En esta expresión el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) es proporcional al volumen de gas adsorbido ( $V$ ) y el número de posiciones de adsorción ( $n_0$ ) es proporcional al volumen de gas necesario para completar la primera monocapa ( $V_{mon}$ ), por lo que la isoterma BET normalmente se expresa de la forma:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (11a)$$

Esta fórmula puede expresarse también en función de  $P$ ,  $K$  y  $K^*$ , quedando:

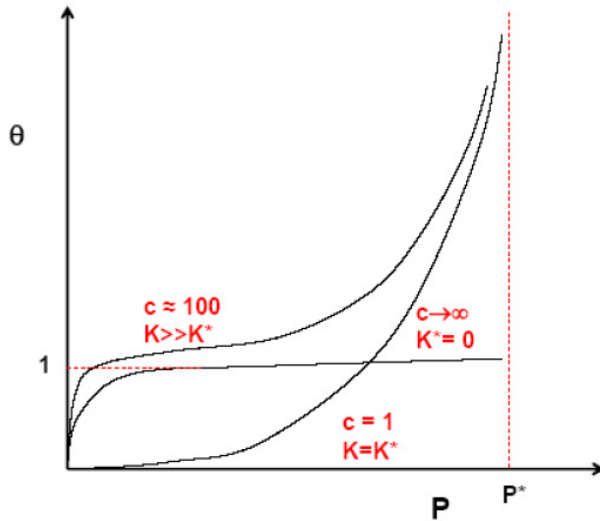
$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{KP}{(1-K^*P)(1-K^*P+KP)} \quad (11b)$$

Para completar la deducción de la isoterma BET nos queda encontrar una expresión para  $x=K^*P$ . Para ello debemos recordar que en el límite de una adsorción en una capa de  $j$  muy elevado, el proceso de adsorción es totalmente asimilable a la condensación del gas. Es decir, para las capas muy alejadas de la superficie del sólido podemos considerar el equilibrio de adsorción como un equilibrio vapor  $\leftrightarrow$  líquido:

$A(g) + (A_{j-1})_{(ads)} \leftrightarrow (A_j)_{(ads)}$  si  $j$  es muy alto es prácticamente lo mismo que  $A(g) \leftrightarrow A(l)$  cuya constante de equilibrio sería simplemente  $1/P^*$ , siendo  $P^*$  la presión de vapor del líquido puro. Así pues podemos considerar que  $K^*$  (puesto que hemos supuesto

que después de la primera monocapa todas son equivalentes) es igual a la inversa de la presión de vapor:

$$x = K^*P = \frac{P}{P^*} \quad (12)$$



En la figura puede observarse como depende la forma de la isoterma con el valor de la concentración para distintos valores de  $c$ . Si la constante de formación de las capas por encima de la primera es cero, entonces la isoterma BET se reduce a una isoterma de Langmuir, tal y como aparece en la figura para  $c \rightarrow \infty$ . Esta curva es la *isoterma de tipo I*. Un valor grande de  $c$  indica que la constante de formación de la primera monocapa es mucho mayor que la constante del resto y por lo tanto el proceso viene dominado por este proceso.

Una vez formada la primera capa empieza a notarse la formación del resto (curva con  $c \approx 100$ ). Esta curva corresponde a la *isoterma de tipo II*. Si  $c = 1$  todas las capas tienen una misma constante de formación. En este caso, la formación de todas las capas avanza gradualmente y la curva corresponde a las *isotermas de tipo III*. Hay que señalar que el caso  $c < 1$  ( $K^* > K$ ) no tiene sentido pues en este caso las moléculas de adsorbato tendrían mayor afinidad entre sí que con la superficie y no se producirá la adsorción.