



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
**DIVISION DE INGENIERIAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA EN MINAS, METALURGIA**  
**Y GEOLOGIA**

**EXTRACCION SELECTIVA DE COBRE DE LOS  
EFLUENTES ACUOSOS DEL PROCESO DE  
CIANURACION DE LA INDUSTRIA MINERA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO METALURGICO**

**PRESENTA:**

**JUDITH ARENAS RIVERA**

**GUANAJUATO, GTO., MARZO DEL 2015**



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO  
DIVISION DE INGENIERIAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA EN MINAS, METALURGIA  
Y GEOLOGIA

EXTRACCION SELECTIVA DE COBRE DE LOS  
EFLUENTES ACUOSOS DEL PROCESO DE  
CIANURACION DE LA INDUSTRIA MINERA

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO METALURGICO

PRESENTA:

JUDITH ARENAS RIVERA

GUANAJUATO, GTO., MARZO DEL 2015

## Agradecimientos

Gracias a mis padres Pablo y Maricarmen y a mis hermanos Jacobo, Paola y Pablo, por el apoyo incondicional que siempre me han brindado, el cariño con el que me han cuidado, además de guiarme e impulsar mis objetivos.

Le agradezco a la Dra. Mercedes, a quien considero una persona ejemplar, por su confianza depositada en mí para trabajar en este proyecto, por sus conocimientos, consejos y experiencia compartida.

Le agradezco al Dr. Alfredo Gutiérrez, al Dr. Enrique Elorza y al Dr. Martín Caudillo por su paciencia y su ayuda a lo largo de la realización de este trabajo y de la carrera, así como sus aportaciones y sugerencias en el diseño experimental.

Agradezco a mis compañeros y amigos Brenda, Gina, Paulina, Flor, Noé, Marco Antonio, David, Isaac, Víctor Hugo y Fernando, por su ayuda y por los ánimos que me dieron entre pláticas y bromas cuando los conocí y cuando me visitaban en el laboratorio.

Gracias a la Universidad de Guanajuato por el financiamiento otorgado al presente proyecto DAIP-2014 y SEP-CONACYT No. 132458 CB-2009-01. Al IPICYT (S.L.P.) por su apoyo para la obtención de las SEM (Dra. Gladis J. Labrada Delgado). Se agradece la beca tesis de licenciatura de la C. Judith Arenas Rivera otorgada por la Universidad de Guanajuato – DAIP 2014.

Mediante la presente, los directores del trabajo de investigación titulado **“Extracción selectiva de cobre de los efluentes acuosos del proceso de cianuración de la industria minera”**, se responsabilizan de la autenticidad y originalidad del presente proyecto de investigación, elaborado por la C. Judith Arenas Riveras para la obtención del grado de Ingeniero Metalúrgico.

De manera especial se agradece el financiamiento al presente proyecto, otorgado por la Universidad de Guanajuato DAIP-2014 y SEP-CONACYT No. 132458 CB-2009-01. Al IPICYT (S.L.P.) por su apoyo para la obtención de las SEM (Dra. Gladis J. Labrada Delgado). Se agradece la beca tesis de licenciatura de la C. Judith Arenas Rivera otorgada por la Universidad de Guanajuato – DAIP 2014.

Se agradece al Dr. Gerardo González García del CINVESTAV-Mérida, quien obtuvo los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de CP-MAS de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ .

ATENTAMENTE  
“La Verdad Os Hará Libres”

Dr. J. Alfredo Gutiérrez Fuentes  
DCNyE.  
(473)73 20006 ext. 8134  
[jagutier@ugto.mx](mailto:jagutier@ugto.mx)

*Ma. Mercedes Salazar*  
Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández  
Departamento de Ingeniería en Minas,  
Metalurgia y Geología.  
(473) 73 2 72 77 ext. 5307; [merce@ugto.mx](mailto:merce@ugto.mx)

Guanajuato, Gto., febrero 2015

Asunto: Aprobación de Trabajo  
de Titulación.

DR. LUIS ENRIQUE MENDOZA PUGA  
DIRECTOR DE DIVISION DE INGENIERIAS  
CAMPUS GUANAJUATO  
P R E S E N T E.

Los que suscriben, revisores del trabajo, que como requisito para obtención de Título Profesional, fue presentado a revisión por:

**C. Judith Arenas Rivera**

Pasantes del Programa Educativo de Ingeniero Metalúrgico de la División de Ingenierías del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato, en la modalidad de **Trabajo de Tesis**, con el Título:

**"Extracción Selectiva de Cobre de los Efluentes Acuosos del Proceso  
De Cianuración de la Industria Minera"**

Una vez leído, analizado y revisado el trabajo, ha sido aprobado para que continúen con los trámites requeridos para solicitar fecha y sustenten examen.

Sin más por el momento reciba un cordial saludo.

Atentamente  
"La Verdad Os Hará Libres"

Dr. J. Alfredo Gutiérrez Fuentes  
Director del Trabajo

Dr. Enrique Elorza Rodríguez  
Sinodal del Trabajo

Dr. Martín Caudillo González  
Sinodal del Trabajo


## RESUMEN

El presente trabajo de investigación, muestra el estudio de la síntesis y caracterización de materiales porosos de sílice poliaminofuncionalizados, con grupos n-propil-dietilentriamina, denominados UGM-*triamin*. Dicha síntesis se realiza mediante el proceso sol-gel no acuoso, utilizando como precursor de la red de sílice alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol, dichos precursores no son convencionalmente utilizados para la síntesis de materiales porosos; por lo que esta ruta de síntesis y los precursores empleados, muestran una alternativa de síntesis novedosa y económicamente viable para la obtención de este tipo de materiales.

El uso potencial de estos materiales como adsorbentes de metales, se estudió con el sistema cobre-cianuro en condiciones estándares de un proceso de cianuración de minerales, observando que el material funcionalizado presenta una capacidad de carga de 7.54 mg Cu(I)/g material, a pH de 10-11 y una alta concentración de cianuro libre en el sistema. Estos resultados muestran la viabilidad de remoción del cobre en efluentes reales de cianuración.

La selectividad del material en un solución real de cianuración proveniente del procesamiento de una muestra representativa de la mena de "El Porvenir", mostro una remoción del 90% del cobre presente en efluente, así como una selectividad del 68.4 % para el cobre y del 15 % para el oro y la plata presente en el sistema. El estudio de la capacidad de adsorción-desorción del material se estudió tanto en soluciones sintéticas como con la solución de cianuración del mineral de "El Porvenir", observándose que el material soporta hasta 3 ciclos de adsorción-desorción con soluciones sintéticas de concentración moderada de alrededor de los 200 ppm de Cu(I) y únicamente 2 ciclos de adsorción-desorción con soluciones sintéticas de concentración alta (500 ppm Cu(I)) o con soluciones reales de cianuración. Así mismo se observó que la adsorción del cobre en el material muestra la destrucción parcial del cianuro libre.

## ÍNDICE

	Pág. No
<b>Lista de Tablas</b>	I
<b>Lista de Figuras</b>	I
<b>Lista de Esquemas</b>	IV
<b>CAPITULO I. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>Hipótesis del Proyecto</b>	4
<b>Objetivo General del Proyecto</b>	4
<b>Objetivos Específicos</b>	4
<b>Justificación y Alcance del Proyecto</b>	5
<b>CAPITULO II. PROCESOS DE EXTRACCIÓN DE ORO Y PLATA</b>	6
<b>2.1 Proceso de Cianuración</b>	6
<b>2.2 Especiación del sistema Cu-CN en medios acuosos.</b>	9
<b>2.3 Alternativas para el Beneficio de Menas con Alto Contenido de Cobre.</b>	10
<b>2.4 Procesos de Recuperación de Cu-CN</b>	12
<b>2.4.1 Recuperación de cobre-cianuro por adsorción (Resinas de Intercambio Iónico).</b>	12
<b>2.4.2 Recuperación del cobre y cianuro</b>	16
<b>CAPITULO III. MATERIALES MESOPOROSOS DE SILICE Y SU USO COMO ADSORBENTES DE METALES</b>	21
<b>3.1 Materiales Mesoporosos</b>	21

3.2	<b>Materiales Mesoporosos Ordenados de Sílice (MOS)</b>	22
3.3	<b>Procesos Sol-Gel: Síntesis de materiales mesoporosos ordenados (MOS)</b>	24
3.4	<b>Síntesis de HMOS y su Uso como Adsorbentes de Metales.</b>	29
3.4.1	<b>Uso de MOS y HMOS como Adsorbentes de Metales.</b>	33
<b>CAPITULO IV. METODOLOGÍAS E INSTRUMENTACIÓN</b>		37
4.1	<b>Obtención de SiO<sub>2</sub> de la cascara de arroz.</b>	37
4.2	<b>Síntesis del Material Adsorbentes UGM-<i>triamin</i>.</b>	37
4.3	<b>Técnicas de Caracterización.</b>	39
4.3.1	<b>Caracterización por FTIR</b>	39
4.3.2	<b>Caracterización por estudios de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.</b>	39
4.3.3	<b>Caracterización por RMN <sup>13</sup>C y <sup>29</sup>Si en sólido</b>	39
4.4	<b>Determinación de la proporción de las especies de cobre (óxidos, sulfuros secundarios y calcopirita) en el mineral mediante el método secuencial.</b>	39
4.5	<b>Caracterización Química y mineralógica del mineral.</b>	40
4.6	<b>Cianuración de la mena el Porvenir, Real de Asientos, Aguascalientes.</b>	40
4.7	<b>Obtención de soluciones sintéticas de Cu-CN.</b>	41
4.8	<b>Estudios de adsorción de Cu(I).</b>	41
<b>CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		42
5.1	<b>Síntesis y Caracterización de la UGM-<i>triamin</i>.</b>	42
5.2	<b>Estudios de adsorción de Cu(I), en sistemas Cu-CN provenientes de procesos de extracción de oro y plata.</b>	48

5.2.1	<b>Estudios de Adsorción de Cu(I) de soluciones sintéticas con la UGM-<i>triamin</i>.</b>	50
5.2.2	<b>Estudios de Adsorción de Cu(I) de soluciones reales de cianuración con la UGM-<i>Triamin</i>.</b>	54
5.2.2.1	<b>Caracterización Química y mineralógica del mineral.</b>	55
5.2.2.2	<b>Estudios de la capacidad de adsorción de la UGM-<i>triamin</i> con Cu(I) en soluciones reales de cianuración .</b>	57
5.3	<b>Estudio de la concentración de cianuro libre en la adsorción de cobre (I) de los efluentes de cianuración.</b>	61
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>		66
<b>PERSPECTIVAS</b>		68
<b>REFERENCIAS</b>		69

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	15
<b>Tabla 2.2</b>	Procesos de electrorecuperación del cobre en medios alcalinos de los efluentes del proceso de cianuración.	20
<b>Tabla 3.1</b>	Clasificación de Materiales Porosos	21
<b>Tabla 3.2</b>	Ventajas y desventajas de los procesos no-hidrolíticos en la síntesis de óxidos metálicos asistidos con o sin surfactantes	28
<b>Tabla 3.3</b>	Datos texturales de sílices UGM obtenidas mediante solvólisis de alcoxisilanos utilizando acetona con contenidos de agua > 1%.	29
<b>Tabla 3.4</b>	Modificación de MOS vía Post-síntesis	32
<b>Tabla 3.5</b>	Uso de sílices organofuncionalizadas en la pre-concentración de metales	34
<b>Tabla 5.1</b>	Propiedades Texturales de la UGM [98] y la UGM- <i>triamin</i> .	45
<b>Tabla 5.2</b>	Propiedades Texturales de la UGM [98] y la UGM- <i>triamin</i> .	47
<b>Tabla 5.3</b>	Funciones matemáticas de algunos modelos de adsorción (isotermas).	49
<b>Tabla 5.4</b>	Datos cinéticos de la adsorción del Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM- <i>triamin</i> .	51
<b>Tabla 5.5</b>	Composición química de la mena "El Porvenir" del distrito minero de Real de Asientos Aguascalientes.	55
<b>Tabla 5.6</b>	Caracterización mineralógica de la muestra objeto de estudio.	56
<b>Tabla 5.7</b>	Composición Química de la solución de cianuración.	57

Figura No	DESCRIPCIÓN	Pág. No
<b>Figura 2.1</b>	Diagrama de Distribución de los complejos Cu-CN	10
<b>Figura 2.2</b>	Diagrama de Distribución de los complejos Cu-CN, en función de la relación CN:Cu	10
<b>Figura 3.1</b>	a) Clasificación de las isotermas de adsorción y desorción de los materiales porosos de acuerdo a la IUPAC. b) Clasificación de los lazos de histéresis en las isotermas de adsorción y desorción de los materiales porosos de acuerdo a la IUPAC	22

<b>Figura 3.2</b>	Estructura Porosa de las Sílices mesoporosas ordenadas (a) Hexagonal (b) Cúbica (c) Laminar	23
<b>Figura 3.3</b>	(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.	35
<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> )	38
<b>Figura 4.2</b>	Sistema de reacción para la obtención de la UGM- <i>triamin</i> .	38
<b>Figura 5.1</b>	Espectro de FTIR de la UGM- <i>triamin</i>	42
<b>Figura 5.2</b>	(a) Espectro de RMN CP-MAS de $^{13}\text{C}$ ; (b) Espectro de RMN CP-MAS de $^{29}\text{Si}$ .	43
<b>Figura 5.3</b>	(a) y (c) SEM de la UGM a 25000 y 50000 aumentos [98]; (b) y (d) SEM de la UGM- <i>triamin</i> a 20000 y 50000 aumentos.	44
<b>Figura 5.4</b>	(a) Isotermas de Adsorción-Desorción de $\text{N}_2$ de la UGM [98] y UGM- <i>triamin</i> ; (b) BJH de la UGM y UGM- <i>triamin</i> .	45
<b>Figura 5.5</b>	Representación de un material mesoporoso funcionalizado (análogo de UGM- <i>triamin</i> ) y esquema del mecanismo nanoscópico inónicamente controlado denominado "efecto de compuerta" molecular.	46
<b>Figura 5.6</b>	(a) Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ de la UGM- <i>triamin</i> y UGM- <i>triamin</i> -2; (b) Distribución del tamaño de poro de la UGM- <i>triamin</i> y UGM- <i>triamin</i> -2 determinado por el modelo de BJH.	47
<b>Figura 5.7</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> .	50
<b>Figura 5.8</b>	(a) Estudio cinético de la adsorción Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM- <i>triamin</i> , bajo el modelo cinético de pseudo segundo orden; (b) Efecto de la concentración inicial del Cu(I) en la velocidad de adsorción.	51
<b>Figura 5.9</b>	(a) Ajuste de los datos experimentales de adsorción de Cu(I) con la UGM- <i>triamin</i> de soluciones sintéticas de Cu-CN al modelo de adsorción de Langmuir; (b) Efecto de la concentración inicial de Cu(I) en el $R_L$ .	52

<b>Figura 5.10</b>	Evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de la UGM-triamin.	53
<b>Figura 5.11</b>	(a) Espectros comparativos de FTIR de la UGM-triamin y UGM-triamin-regenerado. (b) Ampliación de 2000-1200 $\text{cm}^{-1}$ , mostrándose las vibraciones orgánicas en ambos materiales.	54
<b>Figura 5.12</b>	(a) Caracterización metalográfica, en donde se muestra una partícula de cobre (malaquita); (b) Análisis por SEM de la misma partícula estudiada por metalografía y (c) Análisis elemental del mineral de cobre en estudio.	56
<b>Figura 5.13</b>	Proporción de cobre presente en la mena “El Porvenir” como óxidos, sulfuros secundarios y calcopirita, determinados por el método secuencial.	56
<b>Figura 5.14</b>	Isotermas de adsorción de Cu(I) de soluciones sintéticas de 152.3 ppm de Cu y con las soluciones de cianuración con una concentración de 137.5 ppm de Cu con la UGM-triamin.	58
<b>Figura 5.15</b>	Ciclos de Adsorción-Desorción de Cu(I) con la UGM-triamin en soluciones reales de cianuración.	59
<b>Figura 5.16</b>	% de Selectividad de adsorción de cobre(I) con la UGM-triamin	60
<b>Figura 5.17</b>	(a) 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 y (b) Porcentajes de adsorción de Cu(I) y destrucción de cianuro con la UGM-triamin.	62
<b>Figura 5.18</b>	Caracterización por FTIR de la UGM-triamin con cobre adsorbido	62
<b>Figura 5.19</b>	Mecanismo de adsorción de Cu(I) en carbón activado.	63
<b>Figura 5.20</b>	Mecanismo de adsorción de Cu(I) en sílices mesoporosas.	63
<b>Figura 5.21</b>	Cinética de la destrucción de cianuro con soluciones sintéticas de Cu-CN a pH de 11 y diferentes concentraciones de cobre (I).	64
<b>Figura 5.22</b>	Estudio de la destrucción del cianuro libre en soluciones provenientes de efluentes de cianuración del mineral “El Porvenir”.	65

Esquema No.	DESCRIPCIÓN	Pág. No
<b>Esquema 2.1</b>	Equilibrios de Formación de los complejos Cu-CN en medio acuosos	<b>9</b>
<b>Esquema 3.1</b>	Reacciones involucradas en el Proceso Sol-Gel; 1) Hidrólisis, 2) condensación de agua y 3) Condensación de alcohol	<b>24</b>
<b>Esquema 3.2</b>	Tipo de materiales obtenidos mediante el proceso Sol-Gel	<b>24</b>
<b>Esquema 3.3</b>	Rutas sintéticas para la obtención de materiales mesoporoso (a) Ensamble con Surfactantes, (b) Ensamble con templantes (líquidos iónicos) y (c) Uso de surfactante o templantes	<b>26</b>
<b>Esquema 3.4</b>	Fases de Surfactante	<b>26</b>
<b>Esquema 3.5</b>	Rutas sintéticas para la obtención de óxidos metálicos mediante procesos no-hidrolíticos.	<b>27</b>
<b>Esquema 3.6</b>	(a) Modificación de la superficie vía la condensación de los Si-OH superficiales con el grupo funcional de interés; (b) Modificación superficial de la silica vía la condensación de los grupos Si-OH con grupos alquilsilanos de interés	<b>31</b>
<b>Esquema 3.7</b>	Obtención de HMOS vía procesos de One-Pot. (a) Sílice modificada con grupos oligometilsiloxano, (b) Sílice modificada con grupos metal-ferrocenos y (c) HMS polifuncionalizados con diversos grupos tiolderivados	<b>33</b>
<b>Esquema 5.1</b>	Secuencia a seguir para la determinación del contenido de cobre como óxidos, sulfuros secundarios y calcopirita.	<b>57</b>

## CAPITULO I INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos 20 años los materiales mesoporosos ordenados de sílice (MOS), han presentado de forma creciente un especial interés debido a su naturaleza inorgánica que les confiere altas estabilidades química, mecánica y térmica, así como debido a la presencia de poros ordenados de tamaños definidos y prediseñados. Dichas propiedades han permitido su uso como soportes catalíticos, columnas cromatográficas, materiales adsorbentes, biorreservorios de fármacos y biomoléculas entre otras aplicaciones [1-13]. Estas aplicaciones se deben en gran parte a las altas áreas superficiales y a la estructura porosa ordenada que estos materiales presentan.

El uso de estos materiales como adsorbentes de metales o contaminantes, es una de sus aplicaciones más frecuentes en donde el sólido inorgánico atrapa las diferentes moléculas orgánicas o iones metálicos en su estructura porosa [13-20]. Sin embargo se ha propuesto adicionalmente el uso de materiales híbridos mesoporosos ordenados de sílice (HMOS) para esta aplicación; los HMOS son materiales derivados de los MOS, que contienen uno o varios grupos funcionales orgánicos covalentemente unidos a la sílice, y estos imparten actividad química específica hacia el material que en las aplicaciones de adsorción pueden favorecer una mayor selectividad por el agente químico a remover [20].

Una particular aplicación que presentan los HMOS es en la remediación ambiental como puede ser la pre-concentración para la identificación y cuantificación de metales pesados en efluentes acuosos [2, 7-19]. Se ha reportado la síntesis de HMOS funcionalizados con agentes acomplejantes tales como el Cyanex 272 para la remoción de metales divalentes, como el Cu(II), Ni(II) y Zn(II) [20].

El uso de este tipo de materiales para la remoción de aniones u oxoaniones, se ha explorado mediante el anclaje de grupos catiónicos en la superficie del material, un caso específico es la inmovilización de complejos Cu- etilendiamina en la superficie del HMOS para la adsorción de  $\text{AsO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$  [20-22]. Estas propuestas, muestran la factibilidad del uso de MOS y HMOS como adsorbentes de aniones en sistemas acuosos.

Por otro lado un complejo aniónico que se presenta en los efluentes industriales, tales como los efluentes de cianuración de oro y plata, son los complejos de  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{x+1}$ ; dichos complejos generan diversos problemas en el proceso, tales como: 1) un alto consumo de cianuro, 2) incremento en el consumo del Zn durante la reducción de oro y plata (proceso Merrill-Crowe), 3) alta concentración de cobre en los metales recuperados, lo que disminuye la calidad de estos y 4) problemas ambientales por la alta estabilidad de los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{x+1}$  [23-28].

Estas problemáticas conducen a que el beneficio de minerales con un contenido superior al 0.05% en peso de cobre no sea factible o costeable por cianuración, lo que eleva el costo del procesamiento de estos minerales [23]. En este sentido se han propuesto algunas alternativas que permitan la recuperación y recirculación del cianuro en el proceso [23], así como la posibilidad de la remoción del interferente Cu(I) de dichos efluentes.

En este sentido Lee y col. propusieron el uso de materiales HMOS modificados con aminas terciarias para la remoción de Cu(I) en sistemas Cu(I)-CN; estos materiales presentaron una adsorción máxima de 43.5 mg de Cu por gramo del material (0.685 mmol/g) bajo condiciones ácidas, en donde se favorece la formación del HCN, lo que implica una problemática ambiental [29] y un elevado riesgo de intoxicación para los operadores. Recientemente nuestro grupo de trabajo propuso el uso de MOS y HMOS para la remoción de estos complejos de efluentes reales provenientes del proceso de cianuración de una mena de Peña de

Bernal (Querétaro), observando una adsorción rápida con cargas bajas de 8.01 mg/g para el MOS así como una baja selectividad; el uso de HMOS con grupos fenilos permitió mejorar la selectividad por el Cu(I), manteniéndose prácticamente la carga del cobre en el material, disminuyendo esta únicamente en un 2.2 % [30-32].

Estos antecedentes muestran la factibilidad del uso de MOS e HMOS en la remoción de Cu(I) proveniente de efluentes reales de cianuración, por lo que en el presente trabajo se muestra la síntesis y el estudio del uso de HMOS, poliamino funcionalizados como posibles adsorbentes de Cu(I) en efluentes de cianuración.

### **Hipótesis del Proyecto**

Las sílices porosas funcionalizadas denominadas UGM-*triamin* conteniendo una alta densidad de grupos orgánicos del tipo de la dietilentriamina unidos covalentemente a la sílice, son capaces de acomplejar al ion cobre(I), separándolo de una manera eficiente del ligante cianuro en complejos ciano-cuprato de los efluentes de cianuración de la industria minero-metalúrgica.

### **Objetivo General del Proyecto**

Preparar sílices mesoporosas funcionalizadas con una alta densidad de grupos del tipo polietilenamina, y evaluar su capacidad para separar al cobre del ligante cianuro en complejos ciano-cuprato de soluciones acuosas provenientes del proceso de cianuración de la industria minero-metalúrgica.

### **Objetivos Específicos**

1.-Sintetizar materiales porosos tipo UGM funcionalizados con una alta densidad de grupos de tipo dietilentriamina a partir de alcoxisilanos obtenidos de sílice de la cáscara del arroz, mediante rutas no acuosas. Estos materiales se denominan UGM-*triamin*.

2.-Caracterizar fisicoquímicamente los materiales UGM-*triamin* en cuanto a: propiedades texturales (área superficial específica, tamaño y volumen de poro), composición química, características microscópicas (microscopía electrónica de barrido y de transmisión).

3.-Estudiar el comportamiento de los materiales UGM-*triamin* frente a soluciones alcalinas acuosas de cobre (I) de complejos ciano-cuprato en medio cianuro de sodio, sintéticas y las obtenidas de la cianuración de la mena el Porvenir, Real de Asientos.

4.-Reacondicionar los materiales UGM-*triamin* después de la interacción con el cobre, de acuerdo al punto 3 anterior, para volver a someterlos al mismo proceso y

repetir esto durante varios ciclos para evaluar el decaimiento de la capacidad de extracción de cobre.

5.-Caracterizar fisicoquímicamente los materiales UGM-triamin después de varios ciclos de extracción de cobre, de acuerdo a los aspectos indicados en el punto 3 anterior.

#### **Justificación y Alcance del Proyecto**

Algunas compañías mineras nacionales, producen oro-plata a partir de menas con contenidos relativamente bajos de oro (1.2 -5.5 g Au/ton); con frecuencia los minerales tratados presentan un cierto contenido de cobre en forma de óxidos o de sulfuros. Dicho metal origina grandes problemas en la extracción del metal ya que se lixivia en conjunto con los metales preciosos, bajo las condiciones de operación (cianuración). Esto provoca que en la operación de la planta se sature la solución lixiviante con cobre, lo que impide que el oro presente en los minerales sea lixiviado haciéndose necesario la descarga de soluciones hacia las presas de jales a fin de mantener la continuidad de la operación.

Lo anterior provoca que se eleve el costo de extracción de los metales debido a pérdidas de metales preciosos (oro y plata) en la operación, así como un mayor consumo de lixiviante (cianuro), el cual es un contaminante altamente tóxico de alto impacto ambiental. Es por ello que la optimización en el consumo de cianuro es importante para el procesamiento de las plantas; lo cual puede lograrse al desarrollar una metodología que permita eliminar o reducir la presencia del cobre en el proceso. Esta alternativa obliga al estudio y desarrollo de diversas metodologías que permitan la remoción de este metal de los efluentes de la cianuración y así como la regeneración del cianuro para que éste se re-circule en el proceso de extracción del oro y la plata.

## CAPITULO II

### “Procesos de Extracción de Oro y Plata”

#### 2.1 Proceso de Cianuración

El beneficio de minerales de oro y plata, es la principal actividad minera en el Estado de Guanajuato; los principales métodos para el beneficio-extracción de estos metales son la flotación y la cianuración. En general los esquemas de flotación utilizados para el beneficio de oro nativo son relativamente simples; el proceso incluye etapas como: a) molienda en presencia de un promotor (A-404, A-31), b) acondicionamiento por espacio de 5 a 10 minutos con 50-300 g/ton de CuSO<sub>4</sub>, c) flotación a 35-40% de sólidos en peso en presencia de 25-50 g/ton de xantato amílico de potasio (XAP) y 60 g/ton de espumante. El CuSO<sub>4</sub> usado durante la flotación de oro libre, puede aumentar la recuperación del metal, reactivando aquellas partículas que se encuentran empañadas o bien estabilizando la espuma de manera que el oro acarreado entre los intersticios de burbujas no se pierda alemerger éstas a la interface líquido-aire [33-40].

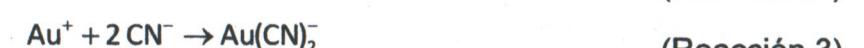
La presencia de plata durante la flotación de oro ejerce un efecto positivo, tal y como lo sugiere Deveter y col. en sus experimentos de flotación con placas de plata-oro [33]; asimismo la morfología del oro libre puede afectar su habilidad para fijarse a las burbujas de aire, la cual generalmente se presenta como placas con una gran cantidad de crestas y valles. [33,34] Es importante señalar que el beneficio de estas menas mediante procesos simples de flotación, solo puede realizarse en el caso de que el metal se presente libre o como asociación secundaria, y dado al hecho que en la actualidad la mayor parte de oro presente en las diversas menas del mundo se encuentra en forma de asociaciones complejas a minerales carbonatados, óxidos de cobre y sulfuros, casos en los cuales este proceso es poco viable o de bajo rendimiento.

El segundo proceso y el más utilizado en México y en la mayor parte del mundo para la extracción del oro y la plata de sus menas; es el llamado **proceso de cianuración**; la viabilidad de la disolución del oro y plata por cianuro fue primeramente demostrada por Forrest y MacArthur [36,36]. Este proceso es relativamente simple y económico, consiste únicamente en colocar durante un tiempo determinado (hasta 72 h), la mena en contacto con una disolución básica de NaCN en presencia de O<sub>2</sub>, que puede provenir de un sistema simple de aireación. La disolución del metal puede expresarse de acuerdo a la Reacción 1.



El mecanismo de esta reacción es de una naturaleza redox [37] en la cual el oxígeno es reducido a iones hidroxilo y peróxido de hidrógeno, mientras que el oro se oxida y compleja con los iones cianuro del sistema. Las reacciones involucradas en este sistema se muestran en las Ecuaciones 2-5.

#### Reacciones Anódicas del Proceso de Cianuración:



#### Reacciones Catódicas del Proceso de Cianuración:



Además de las reacciones de interés también ocurren un gran número de reacciones colaterales las cuales básicamente causan la pérdida del cianuro (cianicidas). Especies tales como el ion sulfuro, antimonio y arsénico retardan la disolución de metales preciosos [38]. Por otro lado, las sales de metales como el plomo y talio en concentraciones de 10 mg/L, incrementan la velocidad de disolución del oro [39].

Como puede observarse, el proceso de cianuración es altamente dependiente de las impurezas y condiciones de operación. De acuerdo a Habashi, el mecanismo controlante de la velocidad de disolución es la difusión a través de la capa límite, y por ende dependiente o función de la concentración de oxígeno y cianuro en la disolución [37]. En general, este proceso, es comparativamente simple y aplicable a muchas menas que contienen oro y plata; sin embargo, la velocidad de disolución del proceso es relativamente lenta, requiriéndose tiempos de residencia de hasta 96 horas. Una cianuración efectiva depende de mantener y conseguir condiciones tales como: liberación adecuada, concentraciones de cianuro y oxígeno suficientemente altas, y un medio alcalino de pH alto que evite la hidrólisis y descomposición del cianuro por efecto del CO<sub>2</sub> y/o presencia de matrices ácidas.

Como ya se mencionó, la presencia de especies cianicidas que causan la pérdida del cianuro en el sistema desfavorecen dicho proceso; una reacción cianicida comúnmente presente en estos procesos, es la cianuración del cobre presente en la mena. Este metal presenta una mayor velocidad de cianuración que el oro y la plata, lo cual provoca su acción cianicida; la presencia de cobre en contenidos superiores al 0.05% en peso, provocan que el beneficio de estas menas sea poco viable mediante este proceso, lo que involucra un aumento en el costo de extracción de estos minerales; es por ello que se buscan diferentes alternativas que permitan el tratamiento de estas tipo de menas; entre las alternativas que se han planteado para dicho beneficio, se encuentran la recirculación del cianuro en el sistema o la remoción de dicho metal de los efluentes del proceso [23-28, 33-37].

Resumiendo lo antes señalado, entre los problemas que el cobre ocasiona en el proceso de cianuración, se encuentran:

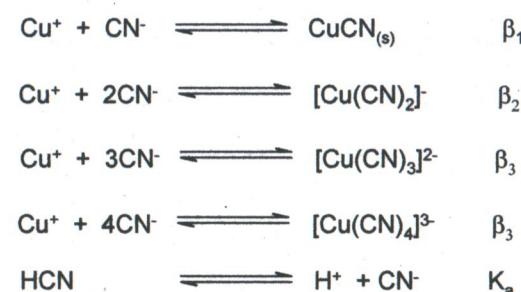
- 1.-Alto consumo de cianuro en el proceso; debido a la mayor velocidad de cianuración del cobre que los metales preciosos.
- 2.-Alto consumo de Zn en el proceso Merri-Crowell; por la reducción del cobre presente en el sistema.

3.-Alta presencia de cobre en el metal o Doré recuperado. 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 esta en el proceso y obliga a su desecho en presas de jales. [23-28]

## 2.2 Especiación del sistema Cu-CN en medios acuosos.

La composición del sistema Cu-CN en medios acuosos es dependiente del pH, así como de la concentración del cobre y cianuro; los complejos de cobre-cianuro que pueden formarse en estos sistemas son 4 y sus equilibrios de formación se muestran en el Esquema 2.1; las constantes de formación de estos complejos de acuerdo a Hogfeldt, tiene valores de  $\beta_1 = 10^{19.50}$ ,  $\beta_2 = 10^{24.03}$ ,  $\beta_3 = 10^{28.65}$  y  $\beta_4 = 10^{30.35}$  [23]. En la Figura 2.1, se muestra el diagrama de especiación, en donde puede observarse que los complejos  $[Cu(CN)_3]^{2-}$  y  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  son las especies predominantes a pH superiores de 8, dichas especies también son las más solubles en sistemas acuosos, en forma similar la especiación de los complejos Cu-CN en función de la relación de concentración CN:Cu (Figura 2.2), muestra que a relaciones superiores de 3 los complejos antes mencionados son los predominantes. Es importante mencionar que la distribución de las especies Cu-CN o metal-ligante es dependiente del pH y de la relación metal-ligante.



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

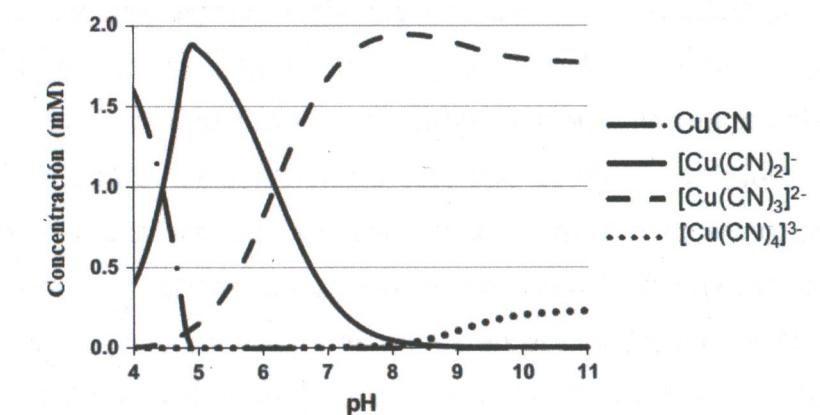


Figura 2.1. Diagrama de Distribución de los complejos Cu-CN [23]

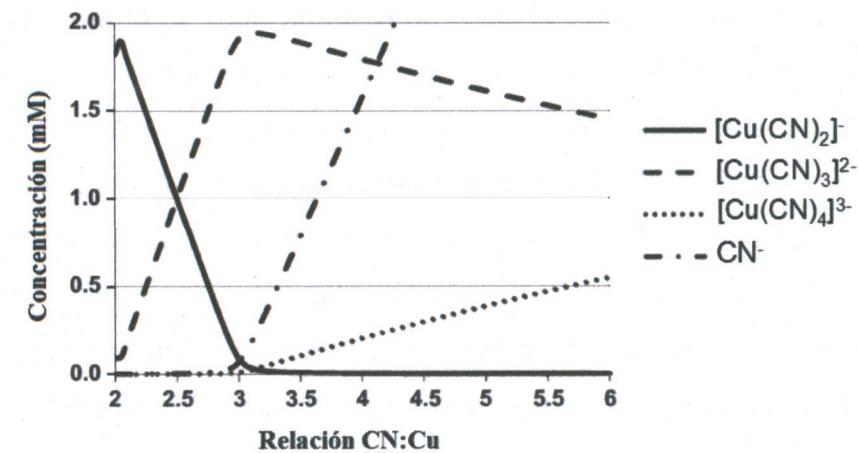


Figura 2.2. Diagrama de Distribución de los complejos Cu-CN, en función de la relación CN:Cu. [23]

Como ya se mencionó, las especies predominantes a altas relaciones de CN:Cu y pH elevados ( $\text{pH}>8$ ), son las especies con los mayores números de cianuros coordinados, lo que complica los procesos de extracción de estos complejos y por ende su eliminación de los efluentes de cianuración, los cuales se llevan a cabo a  $\text{pH}>10$  y a relaciones de  $\text{CN:Cu}>3$ , cuando las menas presentan alto contenido de cobre.

### 2.3 Alternativas para el Beneficio de Menas con Alto Contenido de Cobre.

Algunas de las alternativas que se han propuesto para el beneficio de menas con alto contenido de cobre son:

1) **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 [23].

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 [41]. Este proceso sin embargo es poco costeable 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 amoniaco en este sistema implica problemas ambientales y de salud. Otros sistemas de lixiviación selectiva, implican el uso de  $Br_2$  y tiourea; en todos los casos estas propuestas solo han sido estudiadas a nivel de laboratorio y no se han aplicado en planta [23,27, 41-45].

3) **Procesos de destrucción de Cu-CN.** La metodología más ampliamente utilizada; este proceso involucra el uso del  $SO_2$  u otra fuente de sulfuro durante el proceso de cianuración. El  $SO_2$  y el  $O_2$  del medio, reaccionan 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, 46-48].

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.

#### **2.4.-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.

##### **2.4.1.-Recuperación de cobre-cianuro por adsorción (Resinas de Intercambio Iónico).**

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 [23,]. 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;  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} > [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  [23,24,28, 48,49]. 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 [23, 50, 51].

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 [23,52-54]. 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 [23,55,56]

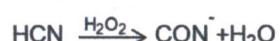
e) **Proceso Hannah.** Este proceso usa convencionalmente una resina de intercambio, la cual permite la recuperación del cianuro libre por encima del 90%, el proceso Hannah es aun comercialmente utilizado [23,57]

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 ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCN y  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH). El mayor problema que genera el cobre en este sistema, es la contaminación del oro durante su electro-recuperación [23].

g) **Procesos de Elución selectiva.** Despues 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).



(Reacción 6)



(Reacción 7)

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

- 1) Perdida de cianuro por la oxidación de este durante la elución oxidativa por las condiciones fuertes oxidativas.
- 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, en menas con presencia de Fe y Cu.

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 [58,59].

h) **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 [60,61].

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 [60,61].

**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.

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
Reactivos 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, pérdida de la capacidad de adsorción de la resina, choque osmótico	Gasto extra de cianuro.
Nivel de Aplicación	Planta Piloto	Comercial	Planta Piloto	Laboratorio

#### 2.4.2.-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, volatilización 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 8). [23, 25, 27, 62-64].



(Reacción 8)

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 [23, 25, 27, 62-64].

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 perdida 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 [23, 65].

c) **Procesos de Acidificación-Volatilización.** 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 CuCN a pH de 3 y el CuSCN a pH menores de 2. La formación del CuCN en este proceso, provoca una pequeña pérdida de CN en el sistema, por lo que Sceresini y Richardson en 1991, propusieron digerir el CuCN con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en presencia de  $\text{O}_2$ , lo cual permite la recuperación del  $\text{HCN}_{(\text{g})}$ , de acuerdo a la siguiente reacción (Reacción 9). Este sistema fue propuesto para el tratamiento del CuCN en el proceso Sceresini en el 2005 [23,26].



(Reacción 9)

El proceso de volatización, toma como ventaja la formación del cianuro de hidrógeno (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 volatización, es la lenta cinética de la volatización y su alta energía; algunos autores han indicado que el uso de diversas velocidades de flujo de aire favorece la volatilización del HCN [26] (Reacción 10 y 11), así como el uso de temperaturas moderadas permite un mayor rendimiento en la recuperación del cianuro.



(Reacción 10)



(Reacción 11)

d) **Sulfidación.** La sulfidación, es una alternativa para evitar la formación del CuCN, durante el proceso de acidificación, en la recuperación del cianuro, en estos casos se utiliza una fuente de sulfuro como del Na<sub>2</sub>S, NaHS, o el H<sub>2</sub>S para producir el sulfuro de cobre de acuerdo a la siguiente reacción (Reacción 12). [23]



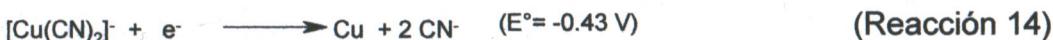
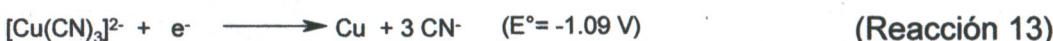
(Reacción 12)

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 [23,66].

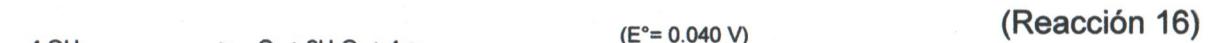
e) **Electrorecuperación.** Los procesos de electrorecuperación, son ampliamente utilizados para la recuperación de metales en diversos procesos hidrometalúrgicos. En el caso de la electrorecuperación del cobre a partir de sus complejos cobre-cianuro, las

reacciones catódicas y anódicas involucradas se muestran a continuación (Reacciones 13-15 y 16-18). [23]

#### Reacciones Catódicas



#### Reacciones Anódicas



Los procesos de electrorecuperación, 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 electrorecuperación en medio básico es usual el uso de un membrana de intercambio iónico que permite 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 [23]. En la Tabla 2.2, se resumen las condiciones de algunas de las investigaciones propuestas para la electrorecuperación del cobre en medio alcalino. La baja eficiencia de la corriente en la electrorecuperación del cobre en medio alcalino, 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 [23,66]. 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  $0.85-1.0 \text{ KWh}(\text{KgCu})^{-1}$ .

**Tabla 2.2. Procesos de electrorecuperación del cobre en medios alcalinos de los efluentes del proceso de cianuración.**

Propuesta	Lemos y col	Wang y col.	Lu y col.	DuPont
<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 (A·m<sup>-2</sup>)</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 (KW·h·Kg<sup>-1</sup>)</b>	79	3	1-2	2.4

## CAPITULO III

### “Materiales Mesoporosos de Sílice y su Uso como Adsorbentes de Metales”

#### 3.1.- Materiales Mesoporosos

Un medio poroso es definido como aquel material que presenta una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos conocidos como poros, los cuales pueden presentar una geometría y tamaño determinado [1, 2, 6, 7, 13]. De acuerdo con la definición de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los materiales porosos se definen con respecto a su tamaño de poro y su clasificación se resume en la Tabla 3.1. Estos materiales son fácilmente caracterizados mediante el análisis de sus isotermas de adsorción y desorción; dichas isotermas se dividen en 6 grandes grupos, que se muestran en la Figura 3.1a [1-13].

**Tabla 3.1. Clasificación de Materiales Porosos [1, 4, 6].**

	Diámetro de Poro (nm)	Tipo de Isoterma según la IUPAC	Ejemplo
Microporosos	<2	I	Zeolitas (aluminosilicatos)
Mesoporosos	2-50	IV y V	Ordenados: MCM-41, SBA-15. No ordenados: TUD-1, KIT-1
Macroporosos	>50	II, III y VI	Carbón activado

La forma y tamaño del hueco o poro del material se puede clasificar de acuerdo al lazo de histéresis, que es la separación entre la curva de adsorción y desorción y ésta se clasifica en 4 grupos que se muestran en la Figura 3.1b; por ejemplo, el lazo de histéresis H1 es asociado a materiales ordenados con poros en forma cilíndrica y con una distribución de tamaño de poro cerrada a un solo valor; el H2 se asocia a poros cilíndricos con cuellos de botella; los lazos de histéresis H3 son asociados a materiales

que tienen poros laminares poco ordenados y el H4 a Materiales Micro y Mesoporosos [2-4].

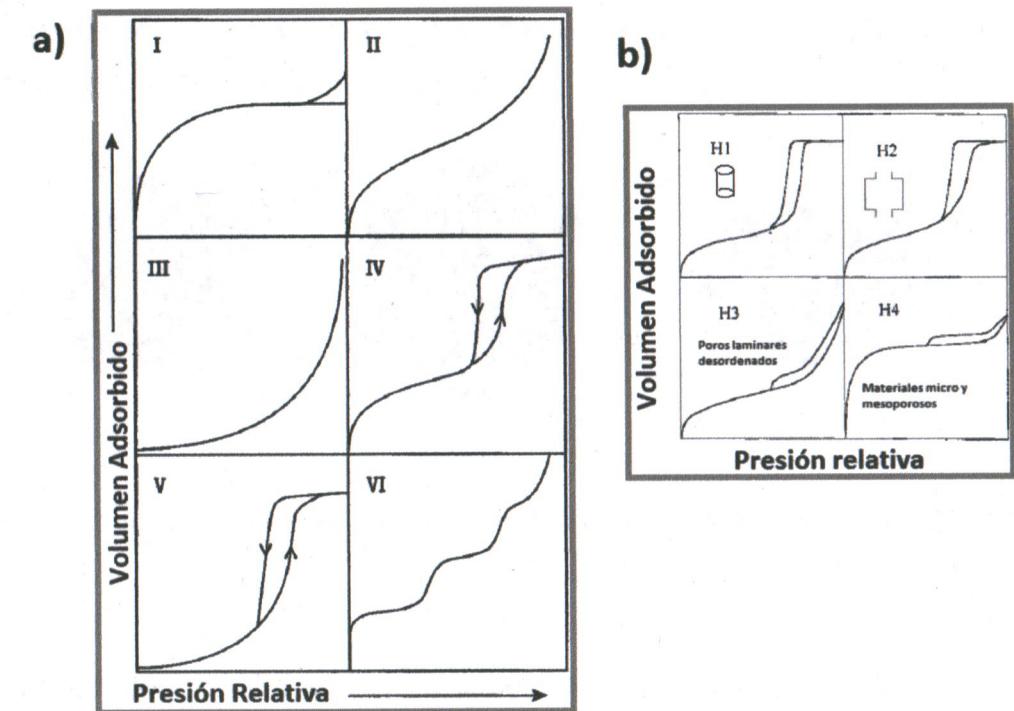


Figura 3.1 a) Clasificación de las isotermas de adsorción y desorción de los materiales porosos de acuerdo a la IUPAC. b) Clasificación de los lazos de histéresis en las isotermas de adsorción y desorción de los materiales porosos de acuerdo a la IUPAC [5,6].

### 3.2 Materiales Mesoporosos Ordenados de Sílice (MOS)

Los materiales porosos de sílice, en especial los mesoporosos ordenados (MOS) y microporoso, presentan un interés especial en diversas áreas de la química debido a sus propiedades adsorptivas, que permite que estos materiales presenten aplicaciones como: soportes catalíticos, soportes cromatográficos, adsorbentes de cationes y aniones en la pre-concentración de contaminantes y bio-reservorios de fármacos o biopartículas entre otras aplicaciones [6-16].

Los MOS son aquellos que presentan diámetros de poro en el rango de los 2 a 50 nm y un orden sistemático en la forma y tamaño de sus poros o canales, los cuales se encuentran interconectados entre sí; algunos ejemplos de este tipo de materiales

son el MCM-41 (Mobil Crystalline Material N° 41) y la SBA-15 (Santa Barbara Amorphus), ambos reciben el nombre del lugar donde se sintetizaron. En la Figura 3.2 se muestra los arreglos estructurales más comunes que estos materiales suelen presentar (hexagonal, cúbico y laminar) [68-70].



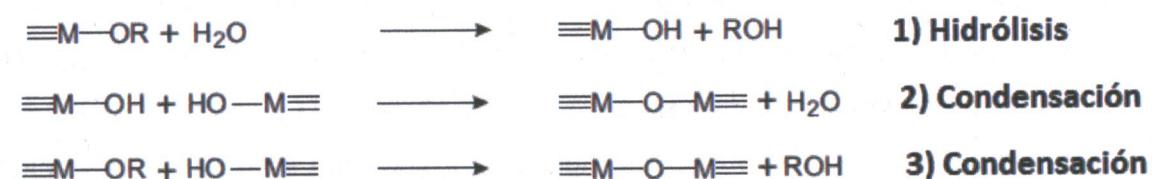
**Figura 3.2** Estructura Porosa de las Sílices mesoporosas ordenadas (a) Hexagonal (b) Cúbica (c) Laminar [68].

La obtención de los MOS se lleva a cabo, comúnmente bajo el proceso Sol-Gel, mediante el uso de un surfactante. Dicha metodología involucra las reacciones de hidrólisis y condensación de un precursor metálico (para el caso de  $\text{SiO}_2$ ; comúnmente alcóxidos de silicio, como el tetraetoxisilano, TEOS) en presencia de un surfactante, que genera el orden en la estructura del material.

No obstante lo anterior, los materiales mesoporosos No-ordenados (MNO) vienen ganando importancia gracias al hecho que su síntesis en general resulta más económica que la de los MOS por el hecho de no utilizar surfactantes. Pero, ante todo, al menos en algunas aplicaciones se ha encontrado que no existen diferencias significativas en los resultados obtenidos al utilizar MNO o incluso sílice totalmente amorfa, con respecto a los MOS [1c,102] y hasta puede haber algunas ventajas [126,127]. Por ejemplo, las ramificaciones de los poros que permiten intercomunicación entre ellos<sup>3</sup> o bien, una mayor robustez térmica [128].

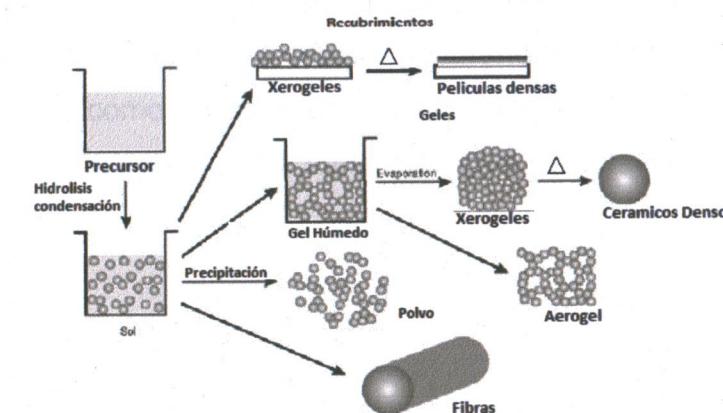
### 3.3 Proceso Sol-Gel: Síntesis de materiales mesoporosos ordenados (MOS)

El proceso Sol-Gel, es clásicamente un método hidrolítico, en el cual se involucra el agua en la reacción de hidrólisis donde se genera el enlace M-OH el cuál posteriormente sufre la reacción de condensación para formar la red del óxido metálico (M-O-M) de acuerdo con las reacciones mostradas en el Esquema 3.1 [71,72]. Este proceso puede llevarse a cabo también bajo condiciones no hidrolíticas [73-77].



Esquema 3.1 Reacciones involucradas en el Proceso Sol-Gel; 1) Hidrólisis, 2) condensación de agua y 3) Condensación de alcohol

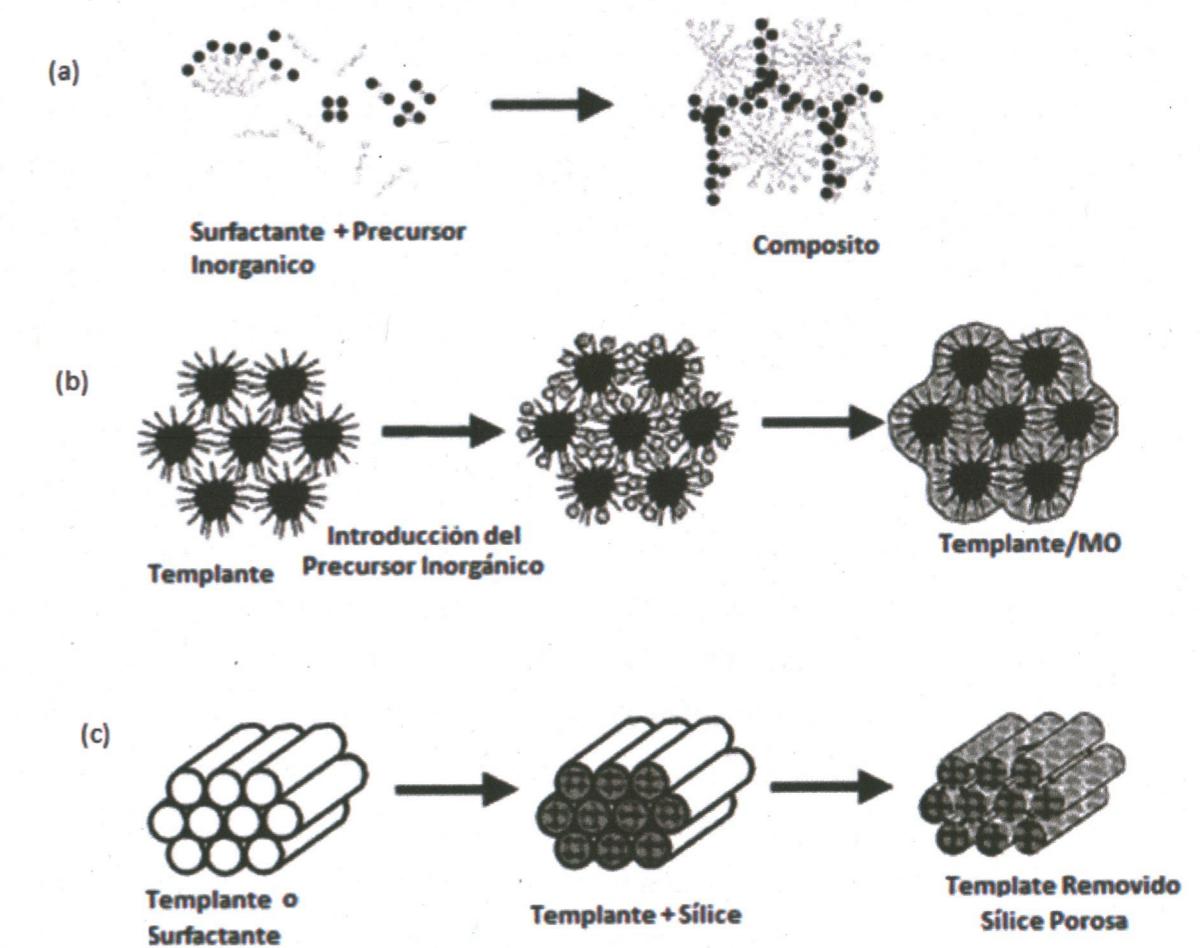
Una de las grandes ventajas que el proceso Sol-Gel ofrece, es la obtención de una gran variedad de formas o tipos de materiales, gracias a la manipulación y control de las reacciones de hidrólisis y condensación involucradas en la formación del óxido metálico (control del pH y catalizador); así como el control de la densificación del material mediante el proceso de secado y la adición de agentes directores de estructura. Estas variantes permiten la obtención de materiales altamente porosos, cerámicos ligeros o densos, y fibras; ver Esquema 3.2 [71].



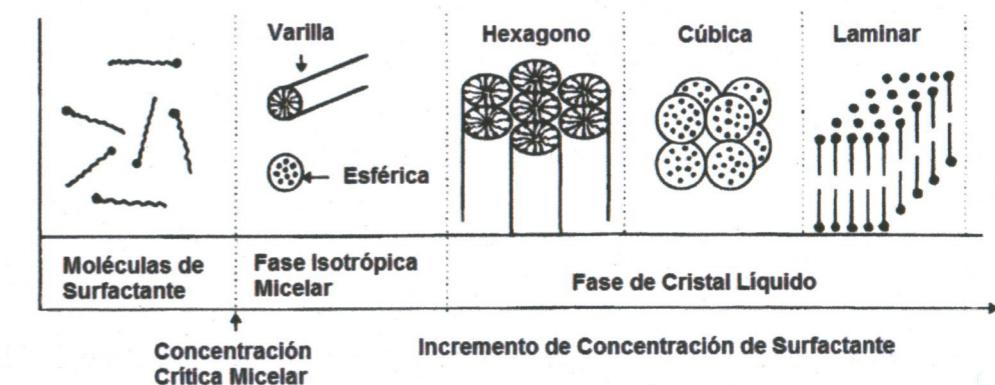
Esquema 3.2. Tipo de materiales obtenidos mediante el proceso Sol-Gel.

El Esquema 3.3, muestra la síntesis de MOS bajo el proceso Sol-Gel utilizando agentes directores. En este Esquema se exemplifica el uso de surfactantes (Esquema 3.3 a y c) y el uso de cristales iónicos como agentes directores de la estructura (Esquema 3.3 b). En todos los casos la síntesis de estos materiales consiste en: 1) El arreglo del surfactante en micelas que generan el arreglo, forma y tamaño de los poros del material; estas propiedades del material pueden manipularse con el tamaño de la cadena hidrofóbica del surfactante o templante utilizado; 2) Hidrólisis y condensación del precursor del óxido metálico; en esta fase el precursor metálico comúnmente un alcóxido, sufre las reacciones de hidrólisis y condensación para formar la red del óxido metálico sobre las paredes del surfactante generándose el material poroso ordenado y 3) La última fase en la síntesis de estos tipo de materiales consiste en la remoción del templante o surfactante mediante extracción con solventes orgánicos o por calcinación [6,71,77].

El ordenamiento de los poros del material, depende de la concentración de las moléculas de surfactante y el pH del medio. Los surfactantes son moléculas que contienen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica por lo cual, dependiendo de las condiciones del medio, estas moléculas forman diferentes fases como se muestra en el Esquema 3.4. A una concentración baja de surfactante las moléculas permanecen en el medio sin orden, al incrementarse la concentración (concentración micelar) se forman agregados generando una fase isotrópica. Arriba de la concentración micelar se obtiene una fase de cristal líquido, donde los agregados se ordenan en láminas o en geometrías diversas como lo son la hexagonal y la cúbica, generándose el ordenamiento y el poro del material; este último, como ya se indicó puede manipularse con el tamaño de la cadena hidrofílica del surfactante (tipo de tamiz molecular o surfactante). [78]



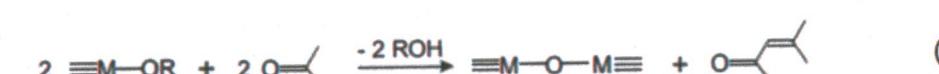
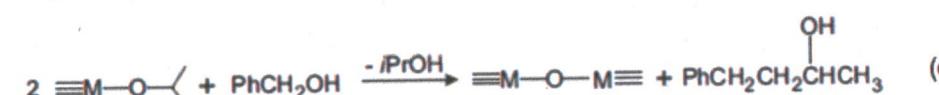
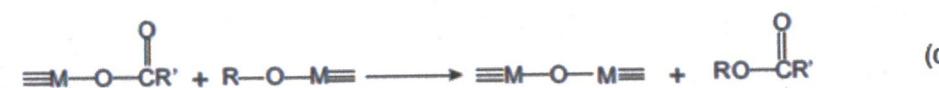
**Esquema 3.3.** Rutas sintéticas para la obtención de materiales mesoporoso  
 (a) Ensamble con Surfactantes, (b) Ensamble con templantes (líquidos iónicos) y (c) Uso de surfactante o templantes [77].



**Esquema 3.4.** Fases de Surficiente [78]

Las rutas no-hidrolíticas del proceso Sol-Gel, también permiten la obtención de materiales mesoporosos y son aquellas que NO involucran el agua como fuente de oxígeno en la formación del enlace M-O-M y permiten la obtención de óxidos metálicos porosos o densos. Esta ruta puede llevarse a cabo por cualquiera de las reacciones mostradas en el Esquema 3.5, las cuales involucran mecanismos de reacción como la eliminación de un halogenuro de alquilo, éter, éster o amidas (rutas a, b y c), así como la condensación de aldehídos y cetonas y acoplamientos C-C (rutas d y e) [74-76].

Estas rutas presentan ciertas ventajas con respecto al proceso Sol-Gel hidrolítico, por ejemplo permiten el uso de una gran variedad de precursores metálicos que van desde haluros metálicos, alcóxidos metálicos y esteres metálicos; esta diversidad de precursores favorecen la obtención de una gran variedad de materiales que difícilmente podrían ser obtenidos por las rutas hidrolíticas clásicas, además de favorecer la síntesis a temperatura ambiente y la formación de nano-estructuras [20-23]. Los procesos no-hidrolíticos pueden ser controlados por adición de surfactantes o por el disolvente orgánico en el que se lleva a cabo la reacción; variables que permiten la manipulación de la estructura porosa del material. En la Tabla 3.2 se resumen las ventajas y desventajas que ofrecen estas metodologías [74].



**Esquema 3.5.** Rutas sintéticas para la obtención de óxidos metálicos mediante procesos no-hidrolíticos[74].

**Tabla 3.2. Ventajas y desventajas de los procesos no-hidrolíticos en la síntesis de óxidos metálicos asistidos con o sin surfactantes [74,75].**

	Control con surfactantes	Control con disolventes
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Excelente control del tamaño del cristal.</li> <li>✓ Excelente distribución, forma y tamaño de poros.</li> <li>✓ Baja tendencia a la aglomeración.</li> <li>✓ Excelente redispersabilidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Mínimas impurezas orgánicas.</li> <li>✓ Uso de solventes no tóxicos.</li> <li>✓ Síntesis simple.</li> <li>✓ Formación de nanopartículas con superficies ampliamente accesibles.</li> </ul>
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Gran cantidad de impurezas orgánicas</li> <li>✗ Uso de surfactantes (Tóxicos).</li> <li>✗ La superficie de las nanopartículas es poco accesible.</li> <li>✗ Uso de catalizadores (ácidos o bases)</li> <li>✗ Compleja mezcla de reacción.</li> <li>✗ Precursos Costosos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Pobre control en el tamaño y forma del cristal.</li> <li>✗ Amplia distribución de tamaños.</li> <li>✗ Formación de aglomerados.</li> <li>✗ Baja redispersabilidad</li> <li>✗ Precursors costosos</li> </ul>

Entre las desventajas que el proceso Sol-Gel tanto hidrolítico como no-hidrolítico presenta, es el alto costo de los precursores metálicos. En el caso de los MMS; los precursores comúnmente son alcóxidos de silicio o derivados de estos como alquil, aril silanos o clorosilanos, que usualmente son obtenidos a partir del proceso Directo, proceso que involucra indirectamente la reducción térmica de la sílice a silicio elemental, proceso térmica y ambientalmente costoso.

Como ya se mencionó la principal desventaja de los MMS, es el alto costo del precursor, por lo que se ha propuesto la obtención de derivados de silicio que no involucran el proceso directo como posibles precursores de la red inorgánica en la síntesis de MMS. Entre las propuestas realizadas se encuentran compuestos de silicio derivados de polioles como el catecol, etilenglicol, dietilenglicol, triisopropanolamina y triisopropilamina [79-85], Algunos de estos derivados se han utilizados como precursores de zeolitas o MMS con áreas superficiales hasta de  $800-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [86-97].

Nuestro grupo de investigación viene desarrollado la síntesis de MNO partir de los alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol mediante procesos *sol-gel no-hidrolíticos*, o más precisamente, *sol-gel no-acuosos* ya que aunque la reacción se lleva a cabo en disolventes y medios inicialmente anhidros, el reactivo de solvólisis del precursor de la sílice (alcoxisilanos) debe de contener cierta cantidad de agua (0.5 a 1 %; ver abajo) que en apariencia actúa como iniciador de la reacción [129]. Los precursores alcoxisilanos son preparados en el laboratorio a partir de sílica extraída de la cáscara de arroz y han permitido la obtención de sílices porosas no ordenadas con altas áreas superficiales que van de los 600 a 900 m<sup>2</sup>/g [86]. A estos materiales se les ha denominado UGM (Universidad de Guanajuato Materiales) y han sido utilizados en aplicaciones de remoción de metales [Cu(II) y Cu(I)] [32] así como bio-reservorio de fármacos (griseofulvina) [97,98]. Cabe señalar que en la preparación de las sílices, al utilizar acetona anhidra, prácticamente no se produce sílice al no haber reacción de solvólisis con los alcoxisilanos, mientras que si se utiliza acetona con contenidos de agua mayor a 1.2 % y hasta un 3.2 %, se produce un mismo tipo de sílice mesoporosa con áreas superficiales menores a 600 m<sup>2</sup>/g (Tabla 3.3)

**Tabla 3.3.** Datos texturales de sílices UGM obtenidas mediante solvólisis de alcoxisilanos utilizando acetona con contenidos de agua > 1%. [129]

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)	% Agua en la acetona
UGM-AC2	408.6	0.25	2.49	~1.2
UGM-AC3	481.6	0.25	2.17	~2.2
UGM-AC4	484.2	0.26	2.18	~3.2

### 3.4 Síntesis de HMOS y su Uso como Adsorbentes de Metales.

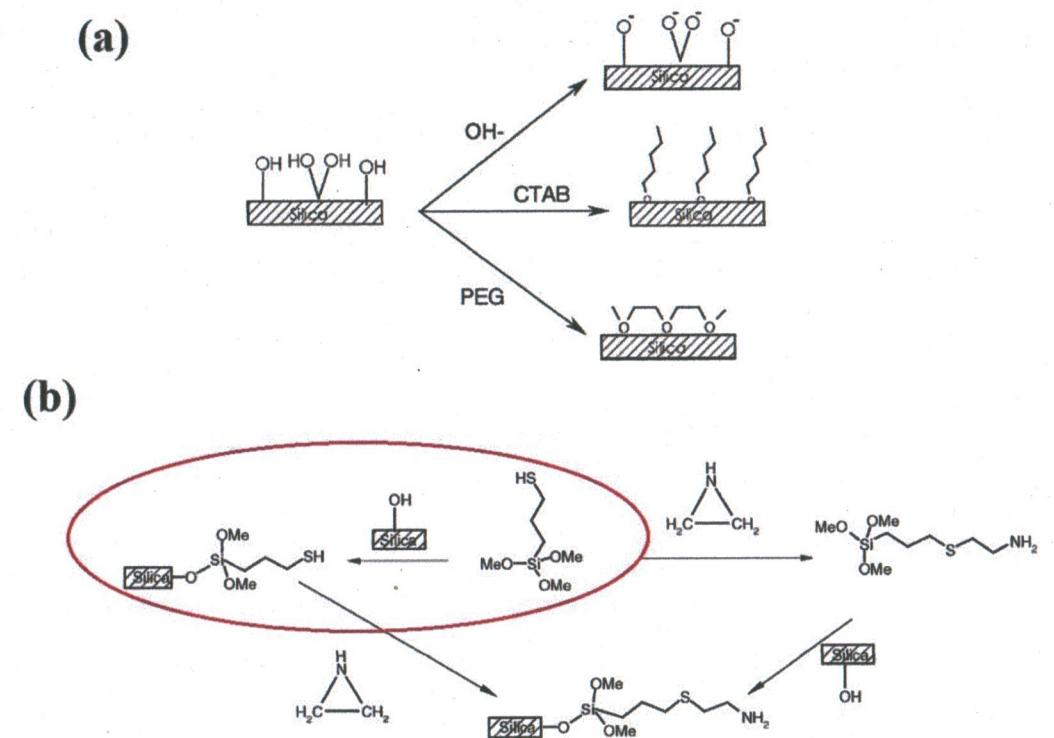
Como ya se ha mencionado, una de las principales aplicaciones de los materiales mesoporosos ordenados de sílice (MOS) e híbridos mesoporosos ordenados de sílice (HMOS), es en la pre-concentración de metales o contaminantes de medios acuosos para su cuantificación en aplicaciones ambientales, en este tema, estos materiales han ofrecido como ventajas una: a) alta estabilidad química y térmica, b)

rápida cinética de sorción, c) no se hinchan al contacto con disolventes y d) alta selectividad, en comparación con los materiales poliméricos y resinas de intercambio iónico [14,16,20,99].

La alta selectividad por el agente químico a remover es otorgada por el anclaje de diversos grupos funcionales que permiten la quelatación del ión metálico o la adsorción selectiva del compuesto orgánico que se desea remover, en este sentido las matrices silíceas ofrecen rutas de modificación sencillas como son:

**A) Metodologías Post-síntesis.**

En estas metodologías se realiza el anclaje al grupo funcional, mediante reacciones de derivatización vía los grupos silanoles terminales de la superficie. En estos casos la funcionalización vía los grupos Si-OH superficiales de la matriz, puede realizarse mediante la condensación del grupo funcional de interés con estos o bien mediante la condensación con grupos alquil o aril silanos, que contengan el grupo funcional de interés y que permita mediante diversas reacciones de derivatización la obtención de algún otro grupo funcional; el esquema X, muestra una exemplificación de esta metodología. En el esquema 3.6a, se muestra la policondensación directa de polioles tales como el polietilenglicol (PEG) y el CTAB con los grupos Si-OH de la superficie de la sílica, permitiendo la modificación superficial de esta con estos grupos funcionales; mientras que en el esquema 3.6b, se muestran dos rutas de modificación de la superficie de la sílica con grupos amino-tioles vía la condensación de los grupos Si-OH con alquilsilanos de interés y su derivatización a otros grupos funcionales [20,99-104].



**Esquema 3.6.** (a) Modificación de la superficie vía la condensación de los Si-OH superficiales con el grupo funcional de interés; (b) Modificación superficial de la silicea vía la condensación de los grupos Si-OH con grupos alquilsilanos de interés [20].

Esta metodología es ampliamente utilizada para la modificación de las superficies de MMS, sin embargo la modificación de dichas superficies es función de la disponibilidad y cantidad de grupos Si-OH presentes en la superficie de la sílice, por lo que con frecuencia antes de realizar la modificación se tiende a rehidratar dichas superficies [99-103]. Las metodologías de postsíntesis han permitido el anclaje de grupos superficiales tales como los amino, tiol, sales de sulfonio, así como el anclaje de grupos quelantes orgánicos tan complejos como bases de Schiff, cianex 272, LIX84, negro de eritcromo y tiosemicarbazida entre otros [20]. La tabla 3.4, resume algunas de las matrices silíceas y los agentes modificantes con los que estas han sido modificadas vía post-síntesis.

**Tabla 3.4. Modificación de MOS vía Post-síntesis [103]**

Material	Agente Modificante	Referencia
MCM-41	HN(SiR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> : R <sup>1,2</sup> =H, Me, Ph, vinil	103
MCM-41	APTMS, MPTMS, Ph <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> , APTES, MPTMS	106
Ti-MCM-41	TMCS, HMCS, APTES, BSFTA, TMSI	107,108
SBA-15, MCM41	ODMCS, TMCS	107
HMS	APDMS, complejos de cromo	103,109

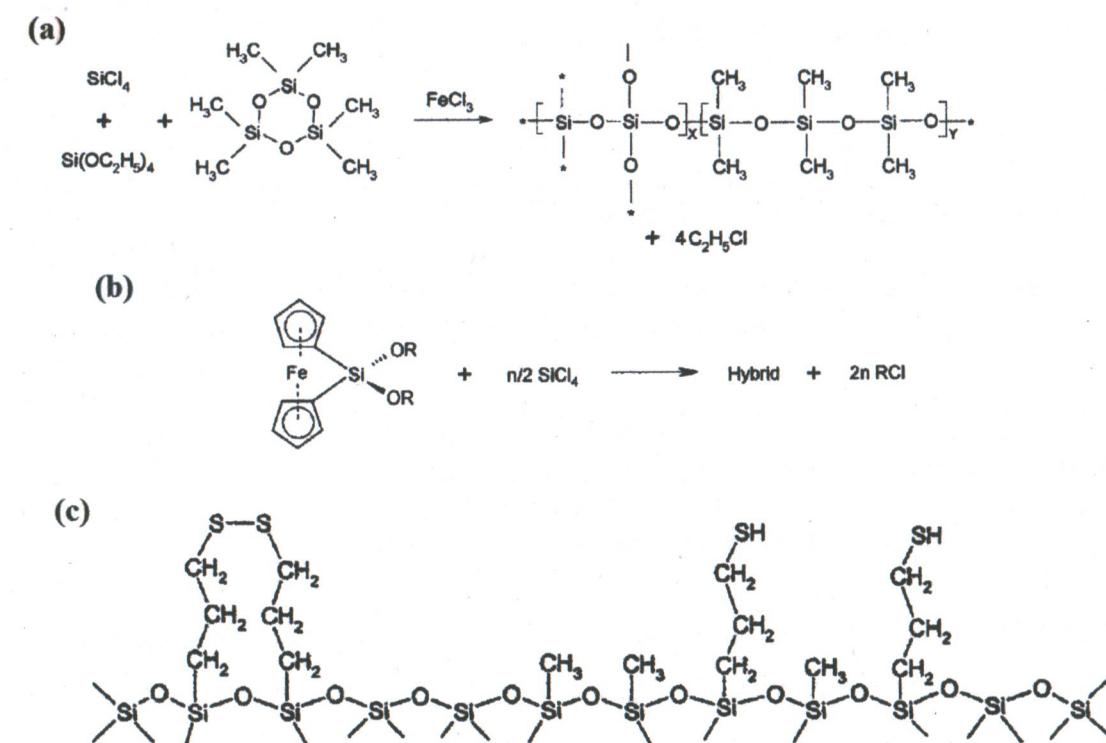
**B) Metodologías de Co-condensación (One-Pot synthesis o síntesis en un solo paso).**

Esta metodología propone la obtención de HMOS vía la co-condensación del precursor de la silica y el precursor organofuncional, que en general son alquil o aril silanos o poli u oligosiloxanos que contienen el grupo funcional de interés. Esta metodología favorece la obtención de materiales modificados homogéneamente, aunque el consumo del precursor orgánico es mayor, lo que encarece considerablemente la síntesis. Esta metodología puede utilizar tanto condiciones de condensación acuosas como no acuosas, dichas condiciones dependen de los precursores del material que se utilizaran. Una de las ventajas que muestra esta metodología es la obtención de materiales polifuncionalizados, así como una alta homogenización de la modificación y la posibilidad de modificar los materiales con grupos funcionales complejos en un solo paso de reacción. Sin embargo el orden de la estructura porosa suele verse alterada por la inclusión de los grupos orgánicos funcionales, observándose una modificación máxima de hasta en un 20 % mol, mediante esta metodología [103,104].

El esquema 3.7, muestra la obtención de HMOS vía procesos de co-condensación. En el Esquema 3.7a, se muestra la obtención de sílice modificada con oligometilsiloxano, obtenidos mediante procesos no hidrolíticos, en forma similar el Esquema Xb, muestra la obtención de HMOS modificados con grupos tales como metal-ferrocenos; mientras que en el Esquema 3.7c, se muestra la obtención de HMOS

polifuncionalizados obtenidos mediante procesos de condensación hidrolítica de grupos tales como el MPTMS, BTES, TEOS en P123 y  $H_2O_2$  [103].

La principal ventaja, que esta metodología ofrece es la obtención de matrices polifuncionalizadas, en un solo paso de reacción y la posibilidad de utilizar procesos sol-gel no acuoso.



**Esquema 3.7.** Obtención de HMOS vía procesos de One-Pot. (a) Sílice modificada con grupos oligometilsiloxano, (b) Sílice modificada con grupos metal-ferrocenos y (c) HMOS polifuncionalizados con diversos grupos tiolderivados [103,104].

### 3.4.1 Uso de MOS y HMOS como Adsorbentes de Metales.

En la Tabla 3.5, se muestra el uso de algunos HMOS utilizados en la remoción o preconcentración de metales así como los grupos quelantes anclados a la superficie de estas sílices [20].

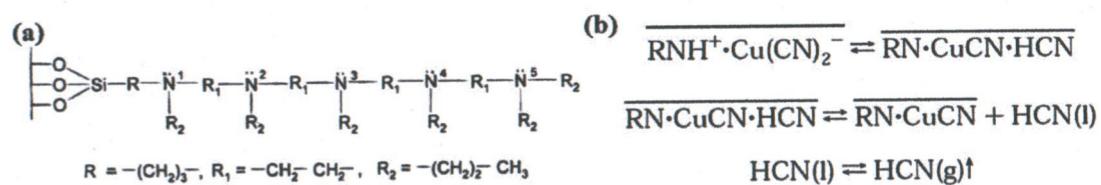
**Tabla 3.5. Uso de sílices organofuncionalizadas en la pre-concentración de metales [20,30,31].**

Grupo Modificador	Aplicación
Tiosemicarbazida	Separación selectiva de Pd(II)
Rojo ácido 88 y aliquat-336	Sorción de Cd(II), Co(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) y Zn(II) en una capacidad de 11.7, 15.1, 12.1, 3.9, 11.3, 16.2 y 12.1 mmol g <sup>-1</sup> respectivamente
2,4-diclorofenoxy-ácido acético	Utilizado para la preconcentración de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)
2-amino-1-ciclopentenil-1-ditio-ácido carboxílico	Extracción de Ag(I), Hg(II) y Pd(II)
Carboxihidrazina	Extracción de Cu(II), Cr(III), UO <sub>2</sub> , K(I), Ni(II), Co(II), Zn(II), Hg(II).
Negro de eritcromo	Extracción de Zn(II), Mg(II) y Ca(II)
Cyanex 272	Separación de zinc de soluciones acuosas
1-aminoantraquinona	Extracción y preconcentración de Cu(II) y Cr(III)
β-dicetoamina	Adsorción de cobre de soluciones acuosas en una carga máxima de 0.63 mmol g <sup>-1</sup>
1-allil-3-propiltiourea	Alta capacidad de sorción de mercurio en medio acuosos
Etilendiamino derivados (N,N,N',N'-tetrakis(2-aminofenil)etilendiamina)	Sorción de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II)
4-(4'-Nitrofenilazo)-1-naftol	Preconcentración de cadmio y plomo
LIX 84	Remoción selectiva de cobre de soluciones acuosas con Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II) y Mg(II)
Ph	Remoción de Cu(I) de los efluentes de cianuración

Como puede observarse, existen numerosos ejemplos de materiales HMOS que se han utilizado en la remoción o preconcentración de Cu(II) de medios acuosos [110-115], sin embargo el uso de este tipo de materiales en la remoción de Cu(I) y específicamente de los complejos  $[Cu-(CN)_n]^{1-n}$  de medios ricos en cianuro, como son los efluentes de cianuración de menas ricas en cobre ha sido poco estudiados.

Tavlarides y col. en 1998, propusieron el uso de HMOS poliamino funcionalizados como adsorbentes de los complejos de  $[Cu-(CN)_n]^{1-n}$  (Figura 3.3), estos materiales mostraron una óptima capacidad de adsorción de 0.365-0.685 mmol g<sup>-1</sup> (23.17-43.5 mg g<sup>-1</sup>) a pH de 4.1, condiciones en donde se favorece la formación del HCN<sub>(g)</sub> y favorecen la presencia del complejo  $[Cu(CN)_2]^-$ , que es la especie más adsorbible; estos trabajos muestran la factibilidad del uso de materiales HMS como adsorbente de los complejos de  $[Cu-(CN)_n]^{1-n}$ , adsorción que se lleva a cabo vía un mecanismo de intercambio iónico, tal y como se muestra en la Figura 3.3b. 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 [29,30,31].



**Figura 3.3.** (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 d eCu-CN con el SG(1)-TPA-propil. [29]

Recientemente, nuestro grupo de trabajo ha estudiado el uso de MOS y HMOS con grupos fenil y poliaminofuncionalizados en la remoción de cobre de los efluentes de cianuración [30-32]. En estos trabajos, se demuestra la factibilidad del uso de MMS como adsorbentes de cobre de efluentes de cianuración, bajo las condiciones estándares del proceso. En estos trabajos, se demuestra la capacidad de la sílice mesoporosa como adsorbente de los complejos de  $[Cu-(CN)_n]^{1-n}$ :  $([Cu(CN)_3]^{2-}$  y  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ) presentes en los efluentes reales de los procesos de cianuración, bajo condiciones de pH de 10 y una relación CN:Cu extremadamente alta de 20:1, que llega a alcanzarse en efluentes de cianuración de menas con alto contenido de cobre [30]. La sílice mesoporosa presentó una baja capacidad de carga, de tan solo  $8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  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 este, mediante el control del tiempo de contacto, favoreciendo la selectividad de la adsorción del cobre a 800 rpm y tiempos cortos de contacto.[30]

Sin embargo la capacidad de carga de estos materiales, sigue siendo baja para su potencial uso en procesos industriales, por lo que la búsqueda de grupos funcionales

que favorezcan la adsorción selectiva del cobre de los efluentes de cianuración bajo las condiciones reales del proceso y que mejoren la capacidad de carga de dichos materiales, sigue siendo un reto, por lo que en este trabajo se propone el uso de materiales adsorbentes en base a sílice poliamino funcionalizados, obtenidos mediante precursores no convencionales de bajo costo y rutas no acuosas.

## CAPITULO IV

### METODOLOGÍAS E INSTRUMENTACIÓN

A continuación se muestran las metodologías utilizadas a lo largo de la experimentación; en cada una de ellas se denotan las especificaciones de los equipos utilizados. Todos los reactivos utilizados en este trabajo, fueron grado reactivo, y el mineral es proveniente de la mena el Porvenir, Real de Asientos, Aguascalientes.

#### 4.1.- Obtención de SiO<sub>2</sub> de la cascara de arroz.

La obtención de la SiO<sub>2</sub>-arroz se obtuvo de acuerdo con la metodología preestablecida por nuestro grupo de investigación [32,97,98,116]; la cual consiste en colocar la cascarilla de arroz en agua regia al 15 % a ebullición por 1 hora, transcurrido este tiempo, se deja en reposo por unas 18 horas, se escurre y enjuaga con agua destilada y se seca para posteriormente calcinar bajo una atmósfera de aire, en un horno circular eléctrico Thermoscientific F-21135 empleando una rampa de calentamiento de 25°C a 600°C de 10°C/min. La calcinación de la materia orgánica se realizó a 600°C por dos horas.

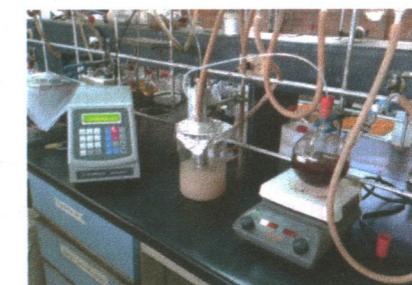
#### 4.2.- Síntesis del Material Adsorbentes UGM-triamin.

La síntesis de los alcóxidos de silicio precursores del material adsorbente, se realizó de acuerdo al método previamente desarrollado [32] utilizando como precursor de sílice; sílice biogénica obtenida a partir de la cascarilla de arroz [32]. 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 implementa 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)

Bajo corriente de nitrógeno y agitación constante, se adiciona a la solución de alcóxidos obtenida una mol del agente modificador ( $N^1$ -(3-trimetoxisililpropil) dietilentriamina  $(MeO)_3SiCH_2[(CH_2)_2-NH]_3-H$ , por cada 6 moles equivalentes de la sílice que reaccionó hasta obtener una solución homogénea. Por otro lado se colocan en un baño de ultrasonido 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 adiciona la solución anterior de los alcóxidos mediante cánula. Se deja reposar la mezcla reactiva durante 3 días protegida del aire (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  $NH_4OH$  durante 10 segundos, se filtra y se pone a secar en una estufa a 60°C.



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

#### **4.3.- Técnicas de Caracterización.**

##### **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 scans, una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y empleando una ventanapectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$

##### **4.3.2.-Caracterización por estudios de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ .**

La caracterización textural de los materiales se realizó mediante el estudio de las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP-2010. Las muestras fueron desgasificadas previo a su análisis a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 8 mm Hg. El área superficial fue determinada bajo el modelo de BET y el análisis de la distribución de poros se determinó mediante el modelo de BJH.

##### **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 Varian de 600 MHz AR-Premium COMPACT bajo la secuencia de pulsos CP-MAS con un promedio de 120 scans.

#### **4.4.-Determinación de la proporción de las especies de cobre (óxidos, sulfuros secundarios y calcopirita) en el mineral mediante el método secuencial.**

Tomando como base el método de cobre secuencial se determinó la proporción de óxidos, sulfuros secundarios y calcopirita en la muestra de estudio (El Porvenir, Real de Asientos, Aguascalientes de la compañía minera Frisco). Para esto se tomó 12.5 g de la muestra, molida en seco ( $d_{80} = 100$  micras), los cuales se lixiviaron con 250 mL de una solución de ácido sulfúrico al 5% por espacio de una hora a 250 rpm. Al término de

este tiempo los contenidos fueron filtrados y lavados dos veces con 75 mL de agua destilada, el primer filtrado fue analizado por absorción atómica el contenido de cobre, plata y oro.

Los sólidos lavados de la primera digestión, fueron repulpados con 250 mL de agua ajustando el pH a 11 con una solución de KOH (1 M), hecho esto se agregó cianuro de sodio para obtener una solución al 10% NaCN. En seguida los contenidos fueron agitados a 250 rpm durante una hora. Como en el caso previo al término del tiempo el sólido sin reacción es filtrado y lavado dos veces con 75 mL de agua destilada y se determina el contenido de cobre, plata y oro por absorción atómica en la solución obtenida. Finalmente los sólidos lavados fueron digestados (10 mL HNO<sub>3</sub> y 1 mL HClO<sub>4</sub>, 20 mL HCl) y analizados por Cu, Ag y Au vía absorción atómica.

#### **4.5.-Caracterización Química y mineralógica del mineral.**

La caracterización química del mineral (contenido de Pb, Cu, Zn y Fe), se realizó por absorción atómica, digestando una porción de la mena molida a 100 micras (5 g) con 10 mL de HNO<sub>3</sub> y 1 mL de HClO<sub>4</sub>, llevando la muestra hasta sequedad y levantando los cationes con 20 mL de HCl para finalmente ser determinado el contenido de Pb, Cu, Zn y Fe por absorción atómica. Los contenidos de oro y plata se determinaron por vía seca.

La composición mineralógica de la mena, fue determinada por microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de rayos X, para la determinación de la composición elemental de las especies; en un microscopio PHILLIPS XL30.

#### **4.6.-Cianuración de la mena el Porvenir, Real de Asientos, Aguascalientes.**

Un kilogramo del mineral fue molido en seco durante 50 minutos, para alcanzar el 60% @ -200 mallas (75 micras). El sólido molido se dispuso en un reactor con flujo de oxígeno, se adicionó agua destilada para alcanzar un 42% de sólidos. A la mezcla

son adicionados 0.5 g de cal hasta obtener un pH de 11, para enseguida agregar solución acuosa de NaCN (10%) para dar una fuerza de 0.3% y se mantiene en agitación constante a 250 rpm por 72 horas. Al término de este tiempo la solución es filtrada y almacenada en un frasco ámbar para su posterior uso en las pruebas de adsorción.

La composición química de la solución de cianuración, se determinó por absorción atómica.

#### **4.7.-Obtención de soluciones sintéticas de Cu-CN.**

Se prepararon soluciones stock de Cu(I) con concentraciones de 500, 300, 250, 200, 100 y 50 mgCuL<sup>-1</sup> a un pH=11. Las soluciones se prepararon partiendo de CuCN y KCN grado reactivo y el pH es ajustado con KOH. Dichas soluciones fueron utilizadas para la determinación termodinámica de las condiciones ideales de la adsorción de Cu(I) con la UGM-*triamin*.

#### **4.8.-Estudios de adsorción de Cu(I).**

La evaluación de las isotermas de adsorción de Cu(I) con la UGM-*triamin*, se realizaron en lote. Se colocaron 5 tubos con 0.5 g del material funcionalizado y 10 ml de la solución stock de Cu(I) (500, 300, 250, 200, 100 y 50 mg·Cu·L<sup>-1</sup>) o con la solución de cianuración de la mena del Porvenir; en un tube rocker modelo L-TIR200 UNICO a 24 rpm. Se determina la concentración del cobre en la solución una vez transcurrido 3, 6, 9, 14 y 20 minutos de contacto, la solución es recuperada por filtración y el sólido adsorbido es regenerado mediante un lavado con 10 mL de una solución al 1% de HCl por 20 minutos y lavado con 20 mL de una solución de NH<sub>4</sub>OH al 1% por 5 minutos.

## CAPITULO V

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1.-Síntesis y Caracterización de la UGM-triamin.

La Figura 5.1, muestra la caracterización de la UGM-triamin sintetizada por FTIR, las vibraciones correspondientes a la red de la sílice se observan a 1072.65 ( $\nu$ Si-O-Si), 959.87 ( $\delta$ Si-OH), 787.32 y 466.65 ( $\delta$ Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.1a); la banda ancha a 3399  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones  $\nu$  Si-OH presentes en el material, así como a agua fisisorbida que se corrobora con la presencia de la vibración  $\delta$ H-O-H a 1625.6  $\text{cm}^{-1}$ . La modificación de la red de sílice con la materia orgánica, se muestra con las vibraciones a 2979-2866.9 ( $\nu$ C-H), 1463.3 ( $\delta$ C-H) y las vibraciones correspondientes a las  $\delta$ C-N de las aminas secundarias y primarias a 1360.5 y 1395.9  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.1b); debe indicarse que las vibraciones correspondientes a la materia orgánica son de baja intensidad, esto debido a la baja proporción de estos grupos funcionales presentes en la matriz.

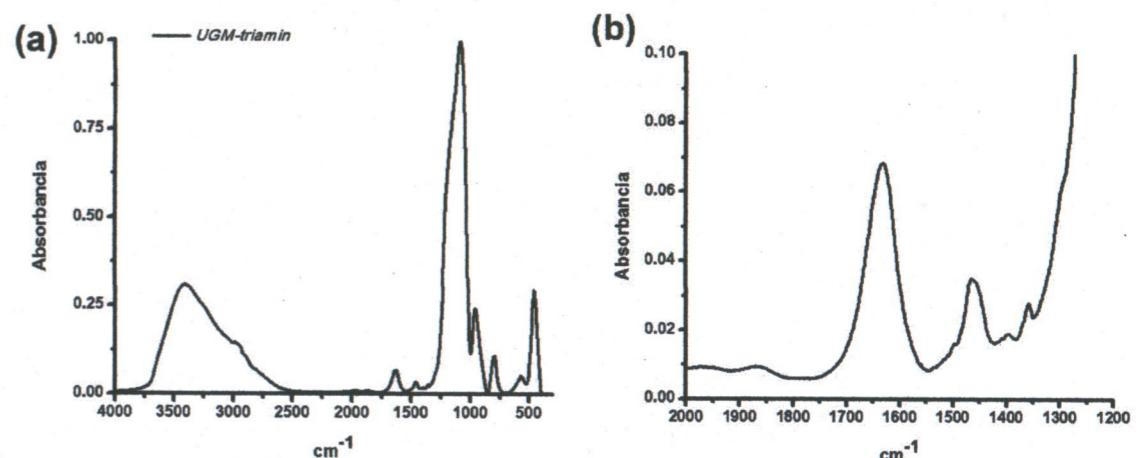


Figura 5.1. Espectro de FTIR de la UGM-triamin

La caracterización por RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  en estado sólido, confirman plenamente la modificación de la red de sílice con los grupos etilen-triamino conforme a lo esperado de la síntesis realizada. 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 modificador, 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.

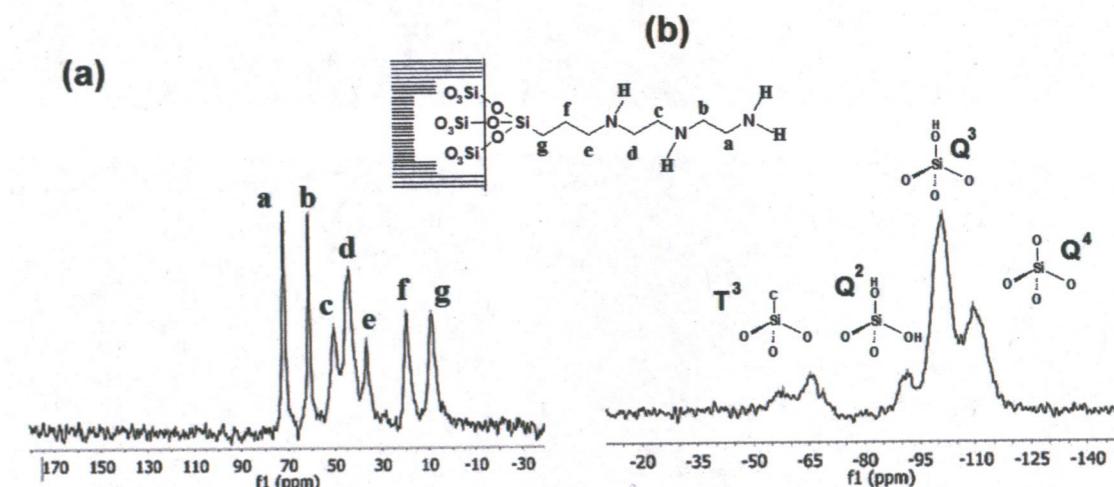
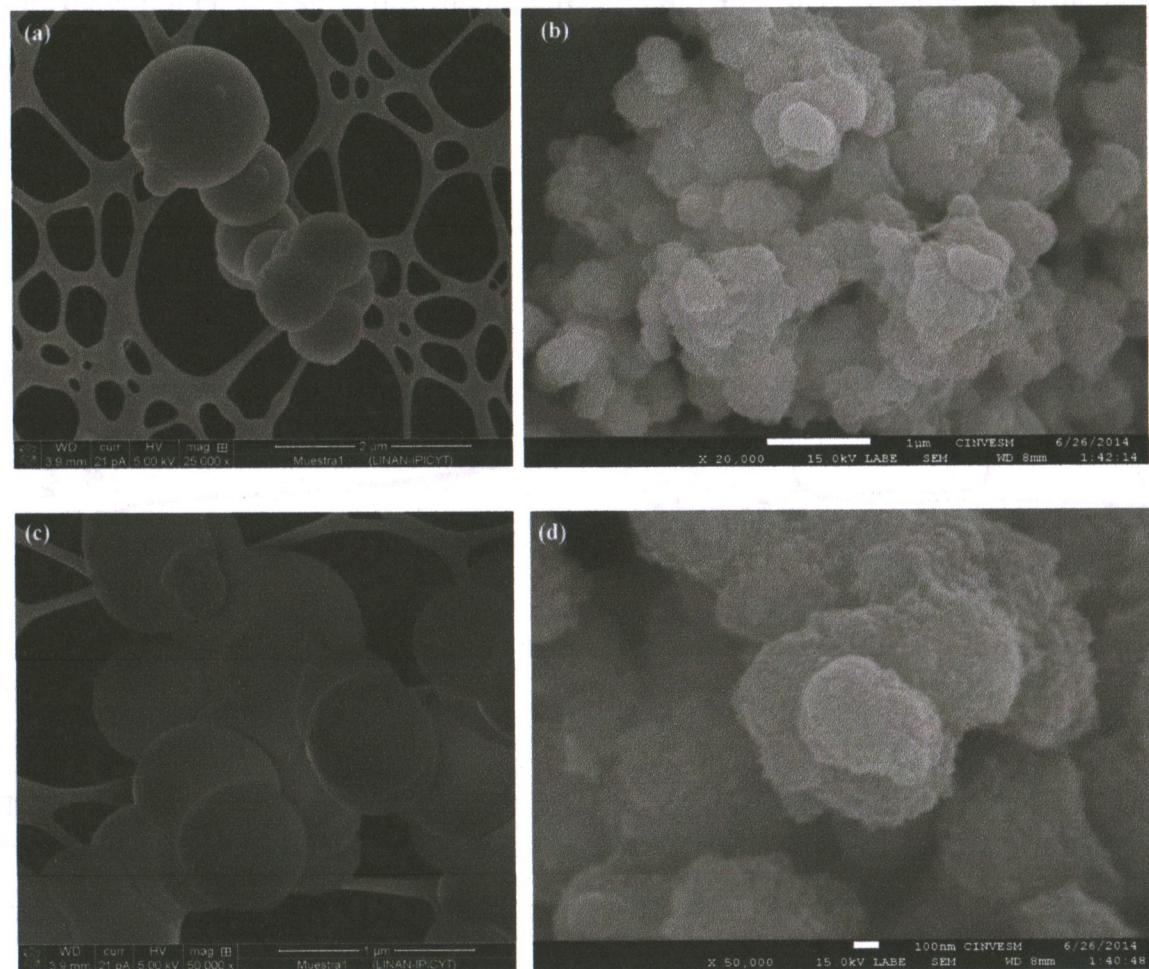


Figura 5.2. (a) Espectro de RMN CP-MAS de  $^{13}\text{C}$ ; (b) Espectro de RMN CP-MAS de  $^{29}\text{Si}$ .

En la Figura 5.3 a y c, se muestran las micrografías de barrido del material sin modificar (UGM) a 25000 y 50000 aumentos, donde puede observarse una morfología esférica de tamaños no regulares que van desde los 277 a 722 nm de diámetro, la superficie de las esferas se muestra ligeramente rugosa pero homogénea. Por su parte el material modificado (UGM-triamin) muestra una superficie heterogénea altamente rugosa, de tamaños no regulares que van desde los 500 a 833 nm de diámetro (Fig. 5.3 b y d). Las Figuras 5.3 c y d, muestran las micrografías de la UGM y UGM-triamin a 50000 aumentos donde puede apreciarse el cambio de la morfología entre ambos materiales, observándose que en el caso de la UGM-triamin, se constituye por

estructuras esféricas compuestas por escamas que provocan la mayor rugosidad del material, esto quizás debido a la incorporación de la materia orgánica anclada en la superficie del material.



**Figura 5.3.** (a) y (c) SEM de la UGM a 25000 y 50000 aumentos [98]; (b) y (d) SEM de la UGM-triamin a 20000 y 50000 aumentos.

La caracterización textural de los materiales se realizó mediante los estudios de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ . La Figura 5.4a, muestra una comparación de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del material UGM y UGM-triamin; ambos materiales presentan una isoterma tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. El lazo de histéresis para la UGM es de tipo H2, muy cerrado a la curva de adsorción, lo que implica un tamaño de poro homogéneo, mientras que la UGM-triamin presenta un lazo de histéresis tipo H4 (Figura 5.4 a). La Figura 5.4 b, muestra el análisis de la

distribución del tamaño del poro por el modelo de BJH para ambos materiales, donde el UGM presenta una distribución monomodal con poros a 2.6 nm, mientras que la UGM-triamin presenta una distribución bimodal con diámetros de poros a 61.7 y 3.7 nm, siendo mayoritaria la estructura macroporosa. La Tabla 5.1, resume las propiedades texturales de ambos materiales.

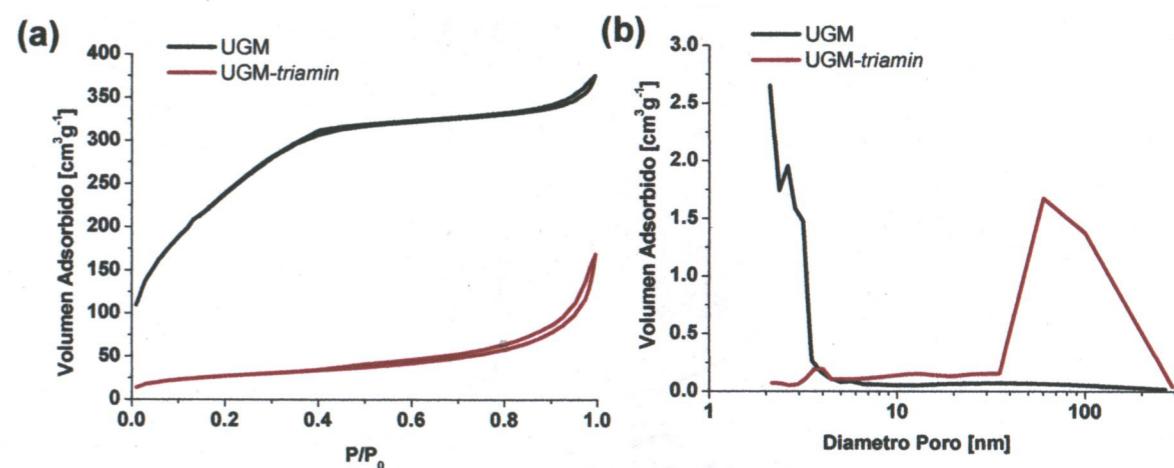


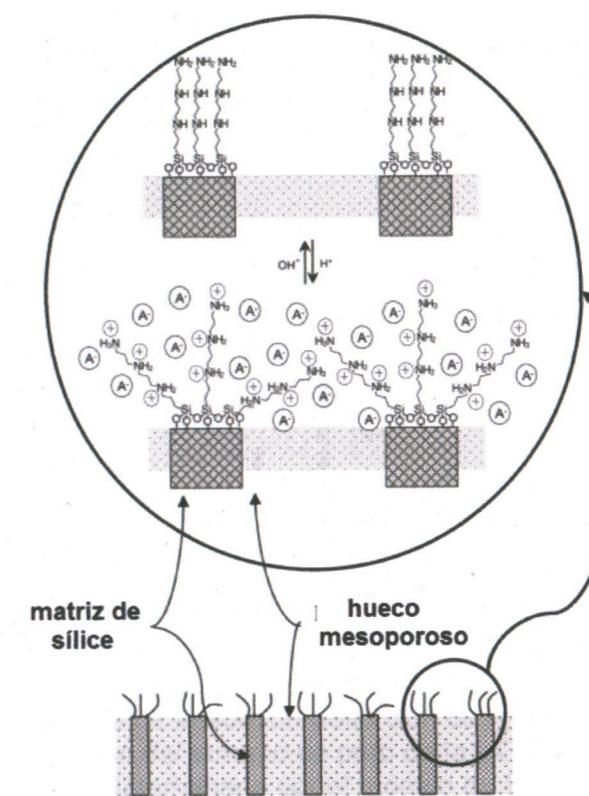
Figura 5.4. (a) Isotermas de Adsorción-Desorción de  $\text{N}_2$  de la UGM [98] y UGM-triamin; (b) BJH de la UGM y UGM-triamin.

Tabla 5.1. Propiedades Texturales de la UGM [98] y la UGM-triamin.

	$A_{\text{sup}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	$V_{\text{poro}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$	$D_{\text{poropromedio}} [\text{nm}]$
UGM	907.53	0.56	2.50
UGM-Triamin	93.75	0.21	9.06

El área superficial del material funcionalizado decae prácticamente el 89% con respecto al material sin funcionalizar, lo que implica un gran abatimiento de las propiedades texturales del material, sin embargo se ha reportado que para el caso de sílices mesoporosas amino-funcionalizadas se presenta 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. Dicho abatimiento se elimina al lavar o activar la superficie del material con soluciones amoniacales, que permiten

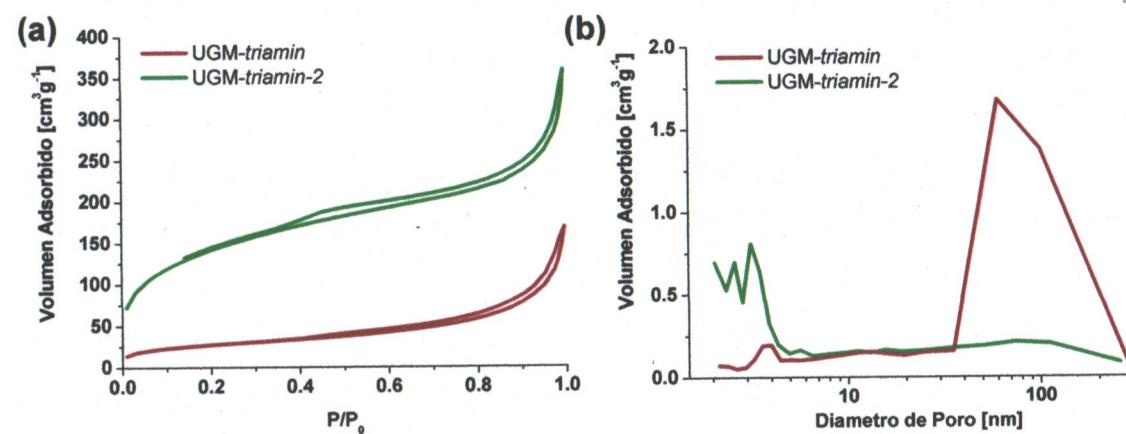
desbloquear los poros del material, a este efecto se le ha denominado efecto compuerta molecular, ver figura 5.5. [130].



**Figura 5.5.** Representación de un material mesoporoso funcionalizado (análogo de UGM-triamin) y esquema del mecanismo nanoscópico inónicamente controlado denominado “efecto de compuerta” molecular. [130]

La activación de la superficie del material UGM-triamin con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1%, se muestra en la Figura 5.6, como puede observarse la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , para el material activado (UGM-triamin-2) muestra una isoterma tipo II de acuerdo a la IUPAC similar al material sin modificar (UGM), con un lazo de histéresis tipo H2 (Figura 5.6 a); la UGM-triamin-2 muestra una adsorción cerca de  $100 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  a presiones relativas bajas entre 0.001-0.2 lo que muestra una mayor capacidad de adsorción del material, por lo que el impedimento estérico presente en los poros por los grupos amino funcionalizantes fue anulado con el tratamiento básico realizado. La Figura 5.6b, muestra la comparación de la distribución de los poros de la UGM-triamin y la UGM-triamin-2, en donde se observa, en el material activado una distribución bimodal en la zona mesoporosa con diámetros de poros a 3.2 y 2.6 nm, mientras que la UGM-

*triamin* solo muestra el poro a 3.7 nm; estos resultados sugieren un mayor impedimento estérico en los poros de menor tamaño al grado que estos no son observados en el material sin activar; ambos materiales muestran la presencia de macroporos a 61.7 y 57.7 nm para la UGM-*triamin* y la UGM-*triamin*-2, respectivamente. La presencia de los macroporos en ambos materiales demuestra que estos no son afectados estéricamente por los grupos amino funcionalizantes.



**Figura 5.6.** (a) Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de la UGM-*triamin* y UGM-*triamin*-2; (b) Distribución del tamaño de poro de la UGM-*triamin* y UGM-*triamin*-2 determinado por el modelo de BJH.

La Tabla 5.2, resume las propiedades texturales de la UGM, la UGM-*triamin* y la UGM-*triamin*-2, en donde se muestra que el abatimiento real del área superficial del material modificado es de solo el 45.9%, mientras que el volumen de poro disminuye solo el 19.64 %, en comparación con el % de modificación del material obtenido por gravimetría que fue del 20 %, lo que sugiere una concordancia entre el % de modificación del material y la modificación de los poros de este.

**Tabla 5.2.** Propiedades Texturales de la UGM [98] y la UGM-*triamin*.

	A <sub>sup</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>poro</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	D <sub>poropromedio</sub> [nm]
UGM	907.53	0.56	2.50
UGM- <i>Triamin</i>	93.75	0.21	9.06
UGM- <i>Triamin</i> 2	490.40	0.45	3.60

## 5.2. Estudios de adsorción de Cu(I), en sistemas Cu-CN provenientes de procesos de extracción de oro y plata.

Las propiedades de adsorción de la UGM-triamin frente a Cu(I) en sistemas de Cu-CN provenientes de la industria minera se realizaron, ajustando los datos experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir.

El modelo de adsorción de Langmuir, propone una adsorción ideal en donde las interacciones laterales sorbato-sorbato son prácticamente nulas; este modelo propone una adsorción en forma de monocapa, en donde las interacciones sorbato-adsorbente son ideales, es decir frontal uno a uno. En este modelo se describe una adsorción homogénea e inicialmente fue utilizado para explicar el mecanismo de adsorción de gases en sólidos porosos como carbón activado; sin embargo se ha aplicado para describir los procesos de adsorción de muchos materiales como bioadsorbentes; su ecuación matemática y la linealización de la misma se resumen en la Tabla 5.3 [117-119].

Un parámetro que permite identificar el tipo de adsorción en este modelo es el coeficiente de reparto ( $R_L$ ), que fue descrito por Webber and Chakravorti en 1974 [117], este parámetro es función de la  $K_L$  (constante de Langmuir) y la concentración inicial del sorbato y se define por la Ec. 5.1. Como ya se mencionó el valor de la  $R_L$  define el tipo de adsorción, de tal forma que si  $R_L > 1$  la adsorción del sistema es desfavorable; si  $R_L = 1$  la adsorción es favorable y lineal; valores de  $0 < R_L < 1$  indican una adsorción favorable; mientras que valores de  $R_L = 0$  indican una adsorción irreversible [117]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Ec. 5.1.

Dónde:  $K_L$  es constante la Langmuir y  $C_0$  es la concentración inicial del sorbato.

**Tabla 5.3. Funciones matemáticas de algunos modelos de adsorción (isotermas).**

Modelo	Langmuir
<b>Ec. No lineal</b>	$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ Dónde: $q_e$ =carga al equilibrio [mg/g] $Q_0$ =carga máxima [mg/g] $K_L$ =Constante de Langmuir [L/g] $C_e$ = [sorbato] equilibrio en la solución [mg/L]
<b>Ec. Linealizada</b>	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$
<b>Grafica</b>	$\frac{C_e}{q_e}$ Vs $C_e$
<b>Observaciones</b>	El tipo de adsorción es determinado por el $R_L$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$

### 5.2.1.-Estudios de Adsorción de Cu(I) de soluciones sintéticas con la UGM-triamin.

La Figura 5.7, muestra las isotermas de adsorción de Cu(I) con la UGM-triamin, en un rango de concentraciones que van desde los 50 hasta las 500  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  Cu; en dichas isotermas se puede observar que el sistema alcanza el equilibrio a tiempos cortos no superiores a los cinco minutos (Figura 5.7a). Este material permite el 95 % de la remoción del cobre presente en la solución a bajas y moderadas concentraciones que van desde los 50-153 ppm, a concentraciones altas arriba de las 300 ppm el porcentaje de remoción de Cu(I) disminuye a un 77 % y 60 % a 498 ppm (Figura 5.7b); sin embargo es importante recalcar que aun a concentraciones altas de cobre la UGM-triamin permite más del 50% de la remoción del metal presente en la solución.

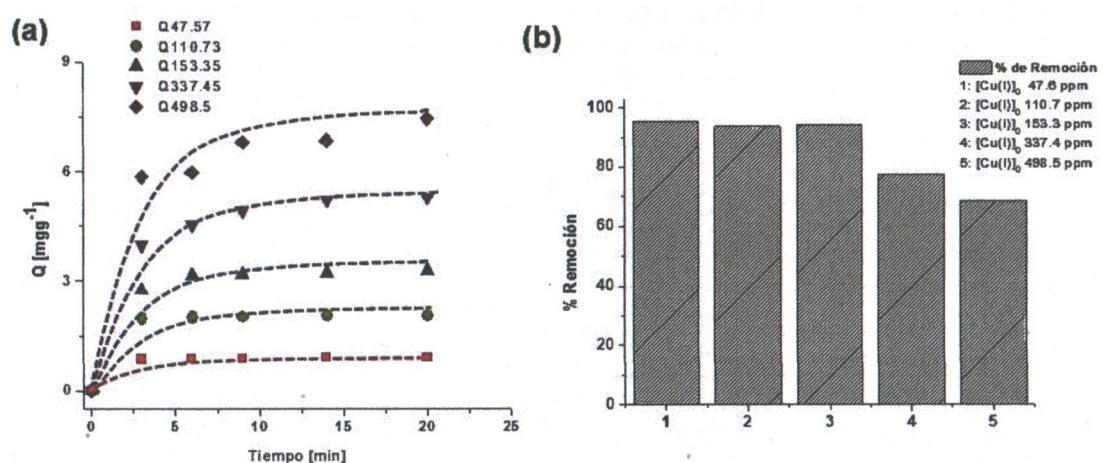


Figura 5.7. (a) Isotermas de adsorción de Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM-triamin; (b) % de remoción de Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM-triamin.

El proceso de adsorción de Cu(I) con este material, se lleva a cabo mediante una cinética de pseudo-segundo orden, tal y como se muestra en la Figura 5.8a, aumentando la velocidad de la adsorción (constante de velocidad) linealmente con la concentración inicial del Cu(I) presente en la solución (Figura 5.8b), dicho aumento se da en una proporción de 0.97 veces la concentración inicial del Cu(I).

La Tabla 5.4, resume los datos cinéticos de la adsorción del Cu(I) con la UGM-*triamin*, en donde puede observarse una buena concordancia entre la carga experimental y la teórica obtenida por el modelo cinético, lo que garantiza la cinética de adsorción mediante dicho modelo estudiado.

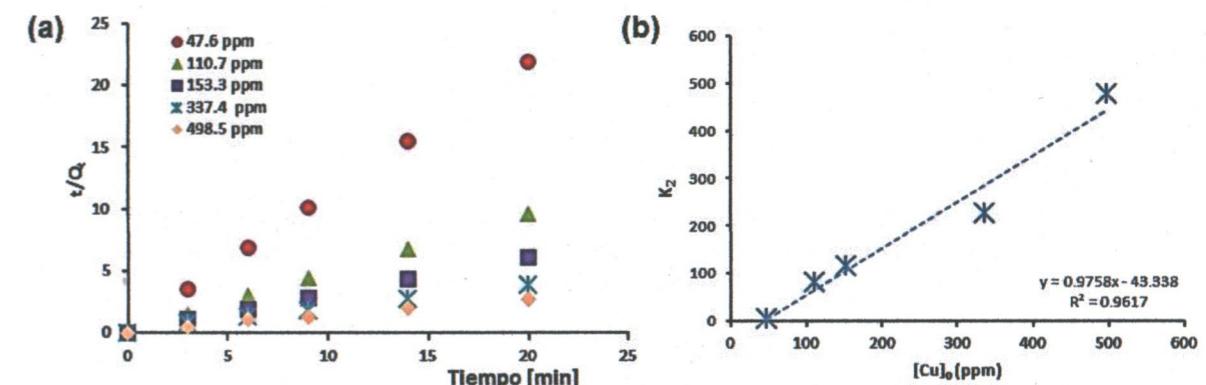


Figura 5.8. (a) Estudio cinético de la adsorción Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM-*triamin*, bajo el modelo cinético de pseudo segundo orden; (b) Efecto de la concentración inicial del Cu(I) en la velocidad de adsorción.

Tabla 5.4. Datos cinéticos de la adsorción del Cu(I) de soluciones sintéticas de Cu-CN con la UGM-*triamin*.

[Cu] <sub>0</sub>	M	Q <sub>e</sub> <sub>expe</sub>	Q <sub>e</sub> <sub>teórica</sub>	b	K <sub>2</sub>
47.6	1.089	<b>0.903</b>	<b>0.917</b>	0.210	4.06
110.7	0.479	<b>2.073</b>	<b>2.086</b>	0.055	79.69
153.3	0.300	<b>3.222</b>	<b>3.328</b>	0.096	115.48
337.4	0.184	<b>5.230</b>	<b>5.435</b>	0.131	225.30
498.5	0.132	<b>6.860</b>	<b>7.536</b>	0.119	477.61

El ajuste de los datos experimentales de adsorción de Cu(I) con la UGM-*triamin* mediante el modelo de adsorción de Langmuir, se muestra en la Figura 5.9a, obteniendo una carga máxima para el material de 7.54 mg Cu(I)/g, el análisis del factor de reparto ( $R_L$ ) en este sistema, muestra una adsorción favorable tendiente a la quimioadsorción a medida que la concentración del cobre inicial del sistema aumenta (Figura 5.9b), obteniendo valores de  $R_L$  de 0.31-0.041 en función de la concentración inicial del metal.

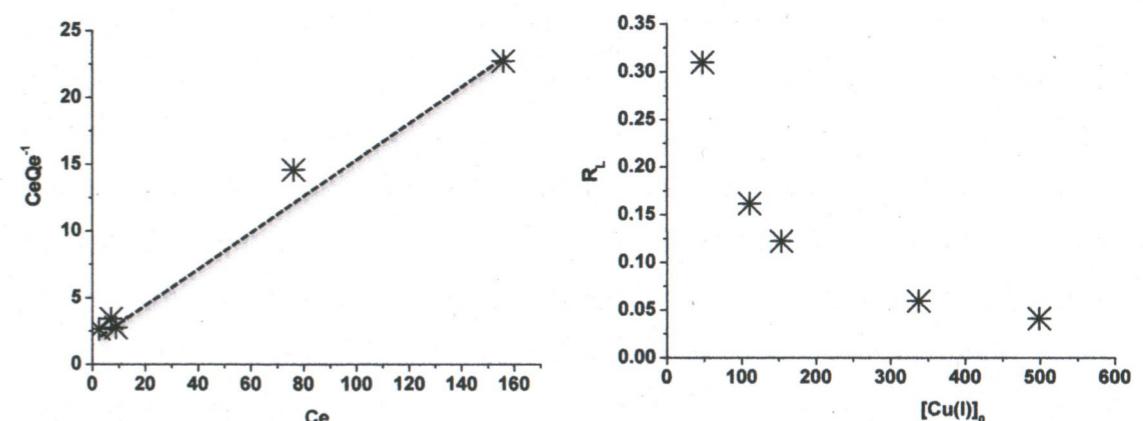


Figura 5.9. (a) Ajuste de los datos experimentales de adsorción de Cu(II) con la UGM-triamin de soluciones sintéticas de Cu-CN al modelo de adsorción de Langmuir; (b) Efecto de la concentración inicial de Cu(II) en el  $R_L$ .

Aun cuando es una carga baja de cobre la que el material soporta, es importante recalcar que las especies de cobre que se encuentran en el sistema en estudio, son los complejos de  $[Cu(CN)_3]^{2-}$  y  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ , que son especies predominantes y poco adsorbibles. Además las condiciones de altas concentraciones de cianuro libre ( $>1000$  ppm), manejadas en el sistema desfavorecen la adsorción del cobre en el material, sin embargo son las condiciones que simulan un efluente real de cianuración. Muy posiblemente este sistema en forma similar al propuesto por Talavaris y col. [29] a pH bajos pueda mejorar sus condiciones de adsorción, sin embargo no es el propósito de este proyecto trabajar dicho proceso de adsorción fuera de las condiciones de operación de planta ya que se desea evaluar la capacidad y selectividad de remoción del Cu(II) de efluentes reales de cianuración.

La capacidad de adsorción-desorción de los materiales es de interés para su posible aplicación industrial, en este sentido se estudió la regeneración del material, encontrando que las mejores condiciones de elución del cobre adsorbido fueron con HCl al 5% por un tiempo de contacto de 30 minutos, regenerando el material con un lavado con  $NH_4OH$  al 2%. La evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de cobre se evaluó con concentraciones de 110.7 y 498.5 ppm de Cu(II).

La Figura 5.10, muestra la capacidad de adsorción-desorción de la UGM-*triamin* evaluada a concentraciones moderadas y altas de Cu(I), en dicha figura se observa que a concentraciones moderadas (110.7 ppm de Cu), el material es capaz de mantener su capacidad de adsorción hasta un máximo de tres ciclos de adsorción-desorción, manteniendo el 90 % de la remoción del Cu(I) presente en la solución, mientras que a concentraciones elevadas (~500 ppm Cu), la capacidad de adsorción del material decae drásticamente a partir del segundo ciclo, obteniéndose únicamente un 21.5% de remoción del cobre presente en la solución a partir del segundo ciclo, mientras que al quinto ciclo la capacidad de adsorción que presenta el material es únicamente del 10%.

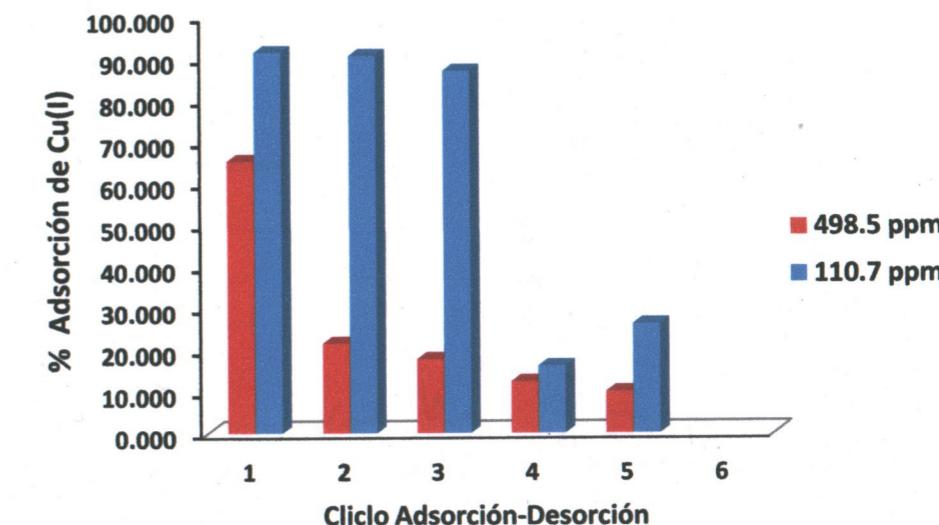
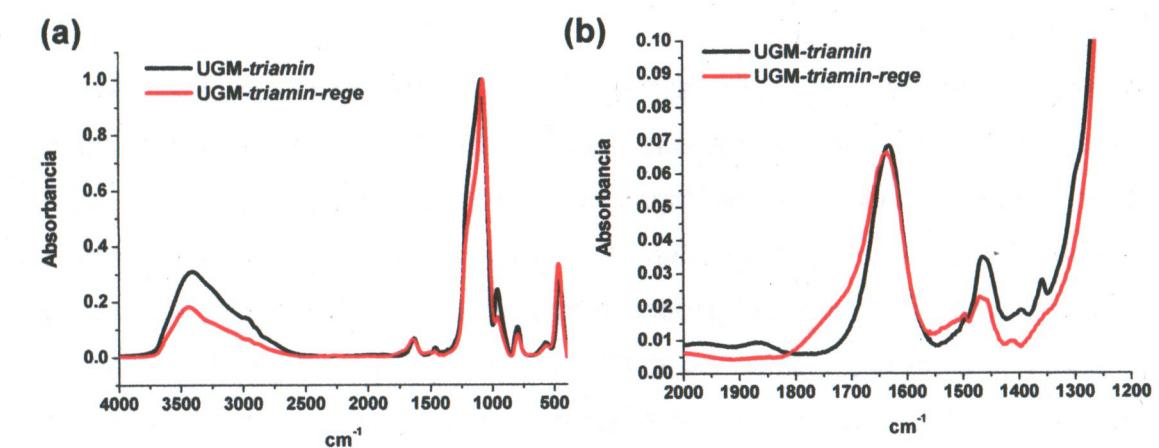


Figura 5.10. Evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de la UGM-*triamin*.

La pérdida de la capacidad de adsorción del material puede deberse a la obstrucción de los sitios de coordinación del material por el cobre adsorbido que no es totalmente lixiviado durante el proceso de elución-regeneración del material, dicha pérdida se ve acentuada en las soluciones con alto contenido de cobre, por lo que el uso de este material, solo podrá realizarse por 3 ciclos de adsorción-desorción con efluentes con concentración de cobre moderada o baja (50-200

ppm), mientras que con soluciones de concentraciones de cobre elevada solo podrá ser utilizado en un ciclo de adsorción.

La pérdida de la capacidad de adsorción del material aparentemente es sólo provocada por la obstrucción de los sitios de coordinación del material y no por la posible pérdida de la estructura orgánica en el material, ya que la caracterización por FTIR del material regenerado no mostró ningún cambio estructural. En la Figura 5.11, se muestra la caracterización por FTIR del material (UGM-triamin) y del material regenerado después de un ciclo de adsorción-desorción (UGM-triamin-rege); en ambos espectros se observan las vibraciones correspondientes a la materia orgánica presente que garantizan la permanencia de la estructura orgánica anclada en el material.



**Figura 5.11.** (a) Espectros comparativos de FTIR de la UGM-triamin y UGM-triamin-regenerado. (b) Ampliación de 2000-1200 cm<sup>-1</sup>, mostrándose las vibraciones orgánicas en ambos materiales.

### 5.2.2.-Estudios de Adsorción de Cu(I) de soluciones reales de cianuración con la UGM-Triamin.

La solución real de cianuración, fue obtenida del tratamiento de la mena proveniente del distrito minero de Real de Asientos Aguascalientes denominada “el Porvenir”, dicha mena se trató bajo las condiciones estándares de cianuración, que fueron a un pH de 11, un 42% de sólidos, el 0.3% de NaCN y fue cianurada por 72 horas.

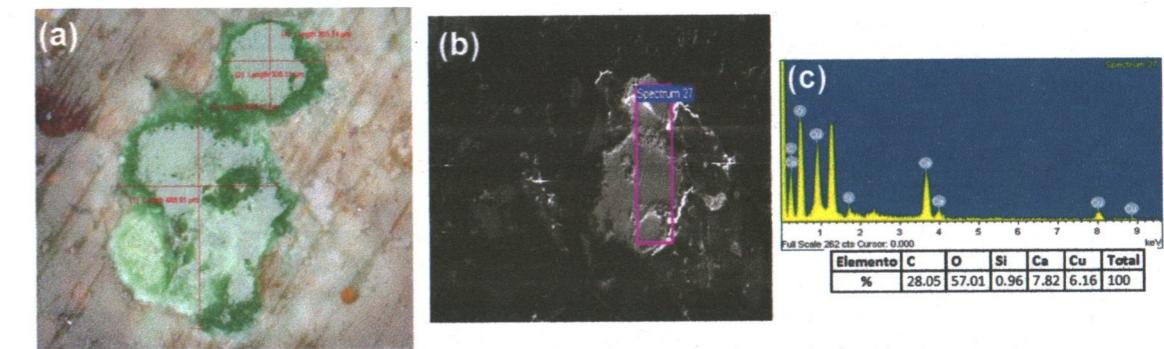
### 5.2.2.1-Caracterización Química y mineralógica del mineral.

La composición química de la mena tratada se determinó por ensayos de vía seca y análisis por absorción atómica, por duplicado. La Tabla 5.5, muestra la composición química de la mena, en donde puede observarse una composición alta de cobre de 0.126%, así como una composición de 1.2 y 35.3 g/Ton de oro y plata respectivamente.

**Tabla 5.5.** Composición química de la mena “El Porvenir” del distrito minero de Real de Asientos Aguascalientes.

CONCEPTO	Ley en g/ton)		Leyes %			
	Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe
MPorvenir-1	1.40	37.2	0.315	0.122	1.06	6.65
MPorvenir-2	1.00	33.3	0.315	0.130	1.02	6.65
<b>PROMEDIO</b>	<b>1.20</b>	<b>35.3</b>	<b>0.315</b>	<b>0.126</b>	<b>1.04</b>	<b>6.65</b>

La caracterización mineralógica de la muestra se realizó mediante metalografía y microscopía electrónica de barrido asociada a análisis elemental puntual, la Figura 5.12, muestra las microfotografías del análisis mineralógico de la muestra. En la Figura 5.12a, se muestra el análisis metalográfico, en donde puede observarse una partícula de un mineral de cobre (posible malaquita), asociado a silicatos de calcio, el análisis por SEM-EDS de esa misma partícula se muestra en la Figura 5.12b y c. La Tabla 5.6, resume la composición mineralógica de la muestra, en donde puede observarse que las especies de cobre presentes en el mineral son tanto sulfuros secundarios como óxidos. La plata se encuentra como sulfuros mientras que el oro presente en la muestra se halla como oro nativo finamente diseminado.

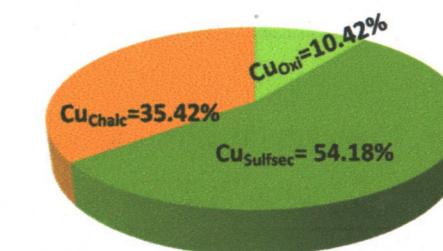


**Figura 5.12.** (a) Caracterización metalográfica, en donde se muestra una partícula de cobre (malaquita); (b) Análisis por SEM de la misma partícula estudiada por metalografía y (c) Análisis elemental del mineral de cobre en estudio.

**Tabla 5.6.** Caracterización mineralógica de la muestra objeto de estudio.

Oro:	Native, free and finely disseminated	Hierro:
Plata:	Sulfurates of silver ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )	Como pirita
Cobre:	oxides (malachite), secondary sulfides (covellite and calcocite) and chalcocite.	Ganga: Quartz and a high content of clays

La determinación del contenido de cobre en la muestra por el método secuencial “Esquema 5.1”, nos permitió evaluar el contenido de cobre en la muestra presente como óxidos, sulfuros secundarios y calcopirita. La Figura 5.13 muestra el contenido de las especies de cobre presentes en el mineral; observándose que el cobre presente en la muestra se encuentra como óxidos en un 10.42% ( $\text{Cu}_{\text{Oxi}}$ ), como calcopirita y sulfuros secundarios en un 35.42 y 54.18% respectivamente ( $\text{Cu}_{\text{Chalc}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Sulfsec}}$ ).



**Figura 5.13.** Proporción de cobre presente en la mena “El Porvenir” como óxidos, sulfuros secundarios y calcopirita, determinados por el método secuencial.

Alternativa 1	Alternativa 2	Alternativa 3	Alternativa 4	Alternativa 5
<b>COBRE SOLUBLE EN ACIDO (CuSAc)</b>				
Peso muestra 0,5 gr	Peso muestra 0,5 gr	Peso muestra 0,5 gr	Peso muestra 0,5 gr	Peso muestra 0,25 gr
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 5%:20 ml T° Ambiente 60 minutos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 5%:50 ml T° Ambiente 30 minutos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 5%:50 ml T° 72°C (±2°C) 30 minutos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 5%:50 ml T° 36°C (±2°C) 30 minutos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 5%:50 ml T° Ambiente 30 minutos
<b>COBRE SOLUBLE EN CIANURO (CuSCN)</b>				
KCN:al 5% y 20 ml. T° Ambiente 30 minutos	KCN*:al 13.2% y 25 ml T° Ambiente 30 minutos	KCN*:al 13.2% y 25 ml T° Ambiente 30 minutos	KCN*:al 13.2% y 25 ml T° Ambiente 30 minutos	KCN*:al 13.2% y 25 ml T° Ambiente 30 minutos
Nota: Solución de KCN al 13.2 % equivale a una solución de 10% NaCl				
Fuente: SPCC. Laboratorio Central. Pruebas IS. Julio 2000.				

**Esquema 5.1.** Secuencias a seguir para la determinación del contenido de cobre como óxidos, sulfuros secundarios y calcopirita.

#### 5.2.2.2-Estudios de la capacidad de adsorción de la UGM-triamin con Cu(I) en soluciones reales de cianuración .

Como ya se mencionó, las soluciones de cianuración fueron obtenidas del tratamiento de una muestra de la mena “El Porvenir” del distrito minero de Real de Asientos Aguascalientes, dicha muestra se cianuro bajo condiciones estándares de cianuración, la composición química de los elementos de interés en la solución se resume en la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7.** Composición Química de la solución de cianuración.

METAL	Cu	Ag	Au
mgL <sup>-1</sup>	137.53	1.54	9.48

La solución de cianuración presenta un pH de 11, con una relación CN:Cu de 5:1, por lo que de acuerdo a los DDE (Figura 2.2 y 2.3), las especies de cobre presentes en la muestra son los complejos  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ , las especies predominantes y menos adsorbibles.

Los estudios de adsorción de Cu(I) con la solución de cianuración, se muestran en la Figura 5.14, en donde se compara la isoterma de adsorción de Cu(I) con la UGM-triamin de una solución de cianuración con una concentración de cobre de 137.53 ppm, con la isoterma obtenida para la solución sintética de 152.3 ppm; como puede observarse ambas isotermas muestran un comportamiento similar, obteniéndose una carga al equilibrio de  $2.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  Cu(I) en la solución de cianuración, ligeramente inferior a la de la solución sintética en comparación ( $3.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ya que esta es de concentración ligeramente superior a la concentración de cobre presente en el efluente de cianuración; sin embargo en ambas soluciones se alcanza arriba del 90% de la remoción de cobre, removiéndose un 95 y 98% del cobre presente en la solución para la solución sintética y la solución de cianuración respectivamente. Estos resultados muestran una buena capacidad de adsorción de cobre presente en los efluentes reales de los procesos reales de cianuración, lo cual favorece su posible aplicación en un proceso industrial.

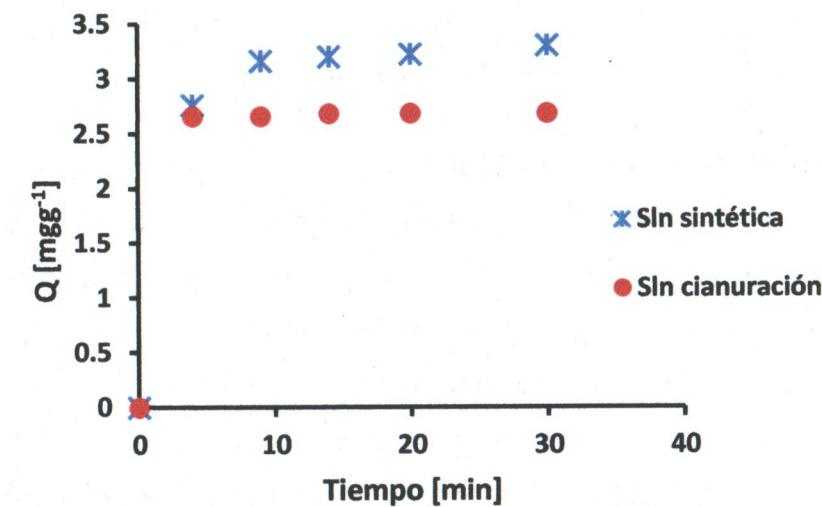


Figura 5.14. Isotermas de adsorción de Cu(I) de soluciones sintéticas de 152.3 ppm de Cu y con las soluciones de cianuración con una concentración de 137.5 ppm de Cu con la UGM-triamin.

La evaluación de la posibilidad de reúso del material UGM-triamin en más de un ciclo de adsorción-desorción con la solución rica de cianuración, mostró una caída en la capacidad de adsorción de Cu(I) en un 44.7 % para el segundo ciclo

con respecto al primer ciclo de adsorción (Figura 5.15). El segundo ciclo de adsorción-desorción de Cu(I) en la solución rica de cianuración mostró únicamente el 55 % de la capacidad de remoción de cobre en la solución, estos resultados sugieren que el material óptimamente solo puede ser utilizado en un máximo de dos ciclos de adsorción-desorción en soluciones reales de cianuración a diferencia de las soluciones sintéticas, en donde se soporta hasta un tercer ciclo manteniéndose el 90% de la adsorción del metal.

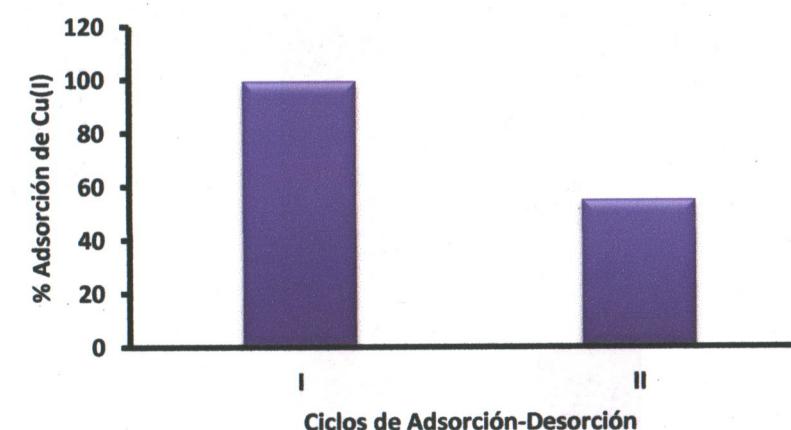


Figura 5.15. Ciclos de Adsorción-Desorción de Cu(I) con la UGM-triamin en soluciones reales de cianuración.

Como ya se ha mencionado, la perdida de la capacidad de adsorción del material se debe a la obstrucción de los sitios de coordinación con el metal que no es lixiviado en el proceso de regeneración, por lo que la mayor pérdida de la capacidad de adsorción de la UGM-triamin con la solución rica de cianuración se debe a la adsorción de los diferentes iones metálicos presentes en la solución (Cu, Au, A, Zn y Pb); la capacidad de adsorción del material frente a los diferentes metales presentes en la solución, se muestra en la Figura 5.16, en donde puede observarse una capacidad de adsorción de un 99.4, 23.3 y 22.5% para el cobre, oro y plata presente en la solución de cianuración, lo que corresponde a un 68.41, 16.07 y 15.52 % de selectividad para el cobre, oro y plata (Figura 5.16).

Estos resultados muestran una capacidad de adsorción moderada para los tetra y tri ciano complejos de cobre, observándose una capacidad de alrededor de

los  $7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , semejante a la reportada para sílices mesoporosas sin funcionalizar o fenil-modificadas [30], sin embargo en comparación con estos materiales, la UGM-triamin muestra una mayor selectividad para el cobre, obteniéndose como ya se mencionó un 68% de selectividad hacia los ciano complejos de cobre con respecto a los complejos de oro o plata presentes en el efluente de cianuración.

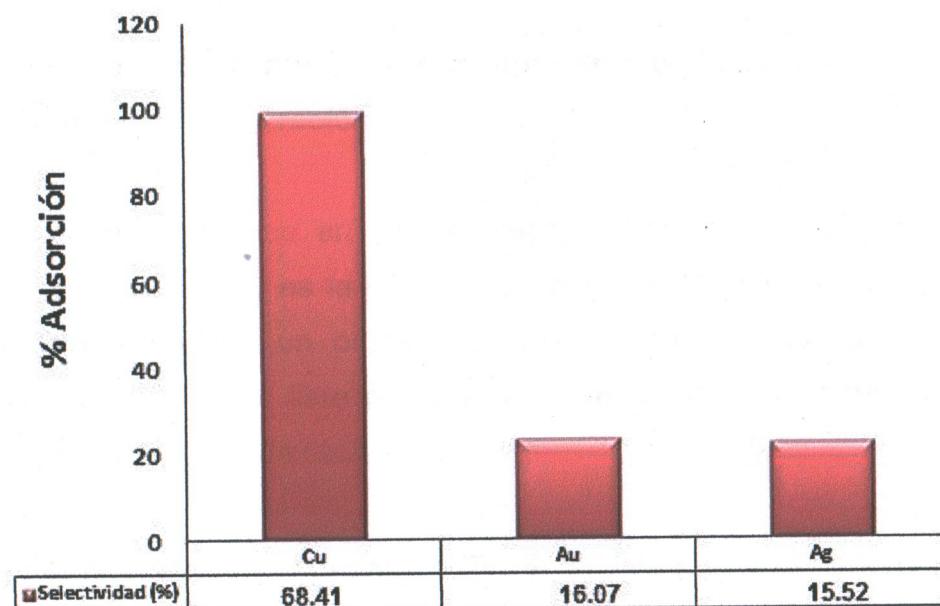


Figura 5.16. % de Selectividad de adsorción de cobre(I) con la UGM-*triamin*.

Estos resultados, nos permiten sugerir que la UGM-*triamin*, es un material capaz de remover el cobre(I) presente en los efluentes de cianuración en soluciones a pH básicos y ricas en cianuro libre hasta en un 90 % cuando el metal se encuentra presente a concentraciones moderadas (50-200 ppm), sin embargo la capacidad de adsorción de cobre del material es bajo de tan solo  $7.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , semejante al reportado para sílices mesoporosas ( $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), una de las ventajas que la UGM-trimin muestra es su mayor selectividad para el cobre (68.4%). El material puede ser utilizado únicamente en dos ciclos de adsorción-desorción en los efluentes reales de cianuración, observándose que la caída de la capacidad de adsorción del material se debe a los metales que no son totalmente desorbidos del material en el proceso de regeneración (HCl 2%; NH<sub>4</sub>OH 2%).

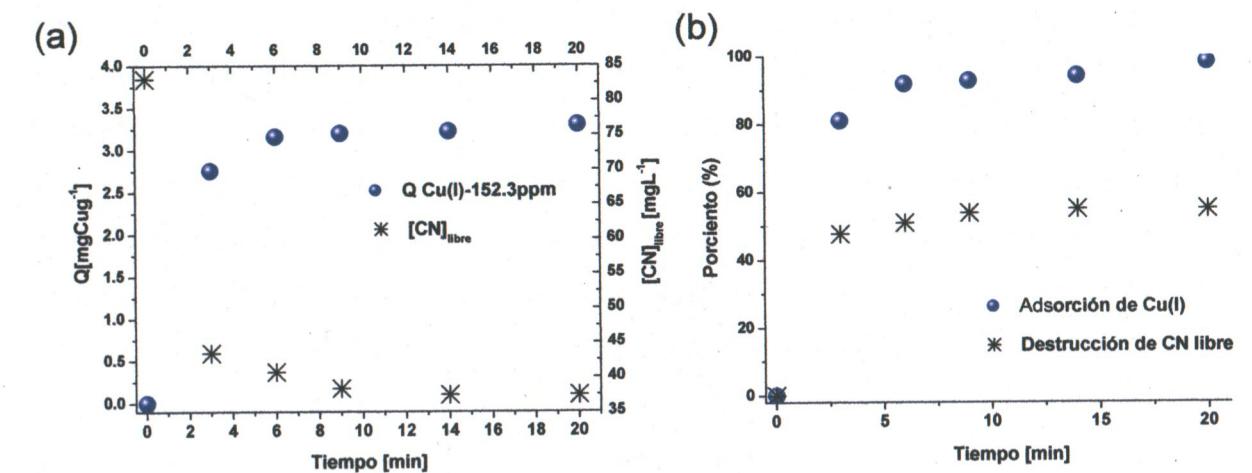
Aun cuando la UGM-*triamin*, muestra una selectividad favorable para el cobre en las soluciones ricas de cianuración, su baja capacidad de adsorción la limitan como un posible adsorbente a nivel industrial, por lo que la mejora de la capacidad de adsorción del material es un tema que debe continuar estudiándose.

### **5.3.-Estudio de la concentración de cianuro libre en la adsorción de cobre (I) de los efluentes de cianuración.**

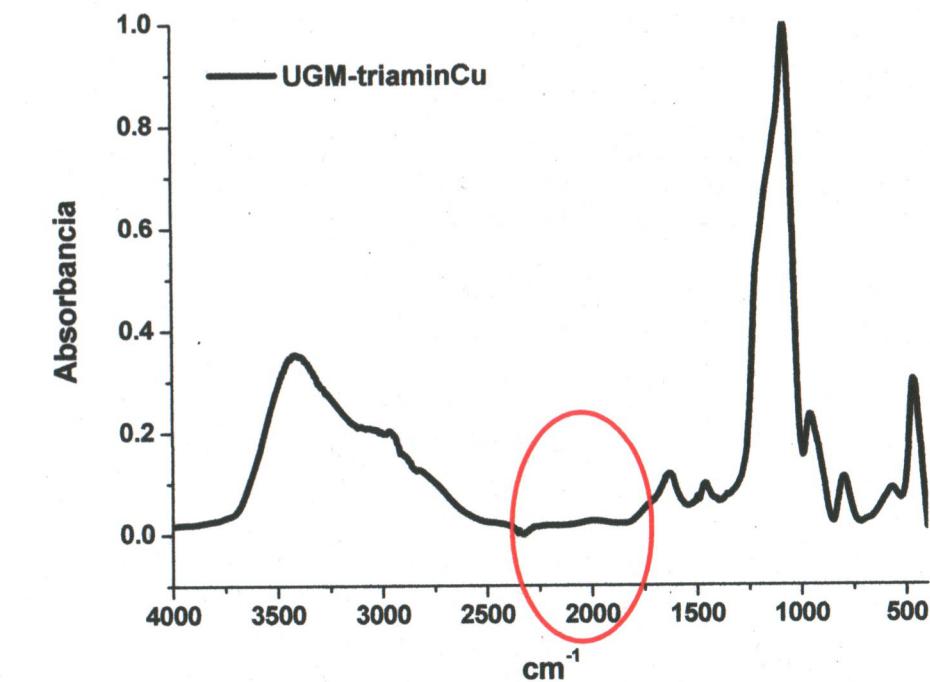
Uno de los intereses en los procesos de eliminación del cobre de los efluentes de cianuración, es la posibilidad de la recirculación del efluente en el sistema, favoreciéndose un proceso de cero descargas. En este sentido la concentración del cianuro libre en el sistema se estudió utilizando un electrodo selectivo y metodologías de estándar externo.

La Figura 5.17a, muestra el seguimiento de la concentración del cianuro con respecto a la adsorción de cobre en el material con una solución sintética de 152.3 ppm de Cu(I). En esta figura se observa que la concentración de cianuro libre en el sistema es inicialmente de  $83.1 \text{ mgL}^{-1}$  decayendo hasta  $38.4 \text{ mgL}^{-1}$  en un tiempo de 5 a 10 minutos alcanzándose una concentración de cianuro libre en equilibrio de 38.5 ppm, mientras que a este tiempo se tiene una adsorción al equilibrio de 75 mg de Cu(I) por gramo de material, el porcentaje de adsorción al equilibrio fue del 92.5%, mientras que el porcentaje de destrucción u oxidación del cianuro libre en el sistema se observa en un 54 % (Figura 5.17b). Estos resultados sugieren una correlación entre el proceso de adsorción del cobre y la destrucción del cianuro en el sistema; la caracterización del material con cobre adsorbido por FTIR, no muestra la vibración del  $\nu\text{CN}$  del cianuro en el rango de  $2000-2200 \text{ cm}^{-1}$ , dicha banda ha sido caracterizada en estudios de adsorción de  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{1-x}$  en la superficie de un electrodo de platino, en diversos complejos de Cu-CN y para el caso de complejos de Co-CN adsorbidos en zeolitas [120-124], ya que la banda

del cianuro no se observa en las muestras con cobre adsorbido (Figura 5.18), se considera que el cianuro es oxidado durante la adsorción del cobre.



**Figura 5.17.** (a) 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 y (b) Porcentajes de adsorción de Cu(I) y destrucción de cianuro con la UGM-triamin.



**Figura 5.18.** Caracterización por FTIR de la UGM-triamin con cobre adsorbido.

Estos resultados, sugieren como ya se mencionó que la adsorción del cobre en la UGM-triamin está asociada con la destrucción del cianuro, dicha destrucción

podría ser favorecida por la sílice; en trabajos anteriores se observaron resultados similares, cuando se estudió la adsorción de Cu(I) en soluciones ricas de cianuración con sílice mesoporosa [31], proponiéndose un mecanismo de adsorción del cobre en la sílice, similar a la reportada por Dai y col. para carbón activado [24,28], en donde las especies de cobre adsorbidas por el carbón activado son las especies  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  y  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ , dichas especies se ven favorecidas en solución por el desplazamiento del equilibrio presente con la especie  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  presente en soluciones ricas en cianuro libre y a pH superiores de diez (Figura 5.19); para el caso de la adsorción del Cu(I) en sílices se propone la oxidación del cianuro a cianato y la formación de óxidos o hidróxidos de cobre(II) como especies adsorbibles (Figura 5.20), cabe mencionar que este mecanismo propuesto involucra la presencia del oxígeno en el proceso y tanto en este trabajo como en los trabajos realizados por Carreón y col. esta variable no fue evaluada en dicho proceso [31].

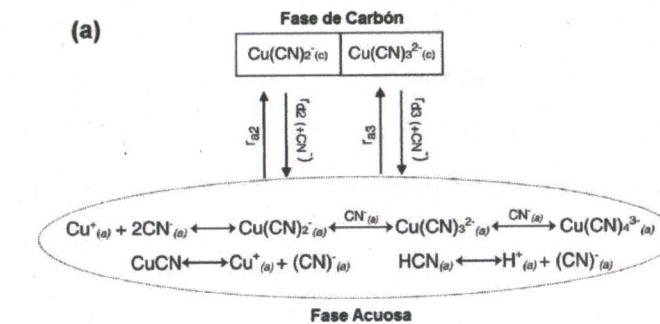


Figura 5.19. Mecanismo de adsorción de Cu(I) en carbón activado [24,28].

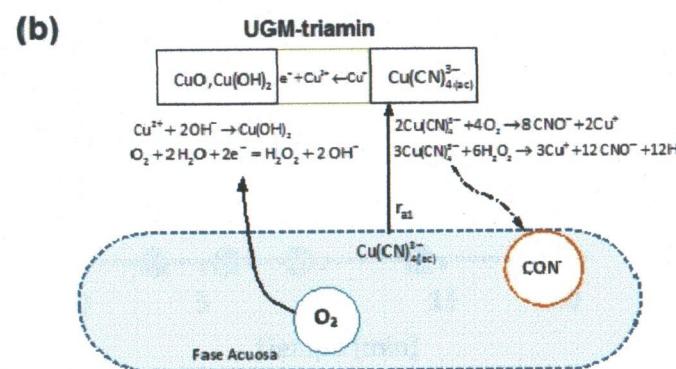


Figura 5.20. Mecanismo de adsorción de Cu(I) en sílices mesoporosas [32].

En la Figura 5.21, se muestra el estudio de la destrucción del cianuro en soluciones sintéticas de cobre-cianuro con diversas concentraciones de Cu(I), en esta figura se puede observar que en todos los casos de estudio, la destrucción del cianuro se da en los primeros diez minutos que es el tiempo en el que se alcanza el equilibrio de la adsorción del cobre en el material. En el caso de las soluciones cuyas concentraciones iniciales de cobre fueron a 153 y 337 ppm de Cu(I), se observa la destrucción total del cianuro, obteniéndose una concentración residual de cianuro libre de 0.007 y 0.01 ppm respectivamente; debe mencionarse que estos experimentos se realizaron con material sin regenerar, es decir con experimentos en el primer ciclo de adsorción y en el caso de los experimentos con concentraciones de Cu(I) iniciales de 153 y 498 ppm, se estudiaron con el segundo ciclo de adsorción, observándose únicamente el 53.8 y 41.4 % de destrucción del cianuro respectivamente. Como ya anteriormente se mencionó la adsorción del cobre en soluciones sintéticas no decae hasta el tercer cuarto ciclo, sin embargo la capacidad de oxidación del cianuro en el sistema si se ve fuertemente disminuido; por lo que se considera que son únicamente los sitios activos de la sílice los que se están involucrados en dicho proceso de oxidación, corroborando la propuesta de que la destrucción del cianuro es dependiente únicamente de la sílice.

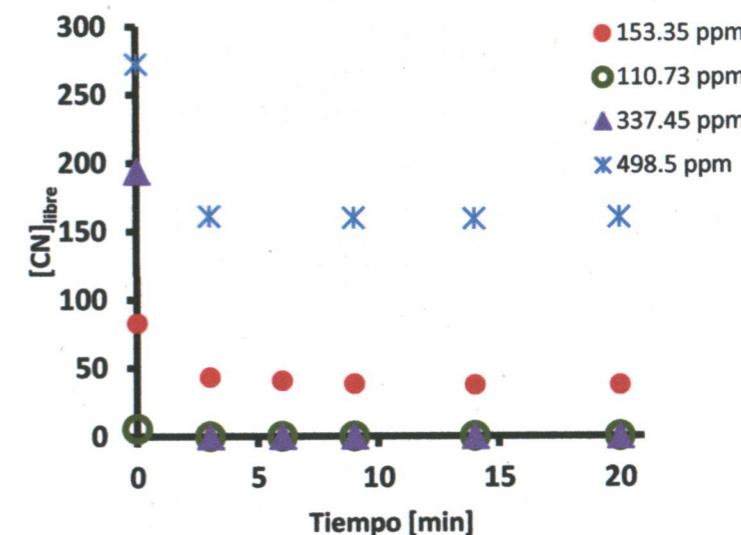


Figura 5.21. Cinética de la destrucción de cianuro con soluciones sintéticas de Cu-CN a pH de 11 y diferentes concentraciones de cobre (I).

La destrucción del cianuro en las soluciones de cianuración del mineral de "El Porvenir" se muestra en la Figura 5.22 para el estudio del primero y el tercer ciclo de adsorción, en dicha Figura se observa una destrucción del cianuro en un 99.4 y 35.9 % respectivamente para el primer y tercer ciclo de adsorción, estos resultados confirman que el proceso de oxidación del cianuro está vinculado únicamente con los sitios activos de la sílice mesoporosa.

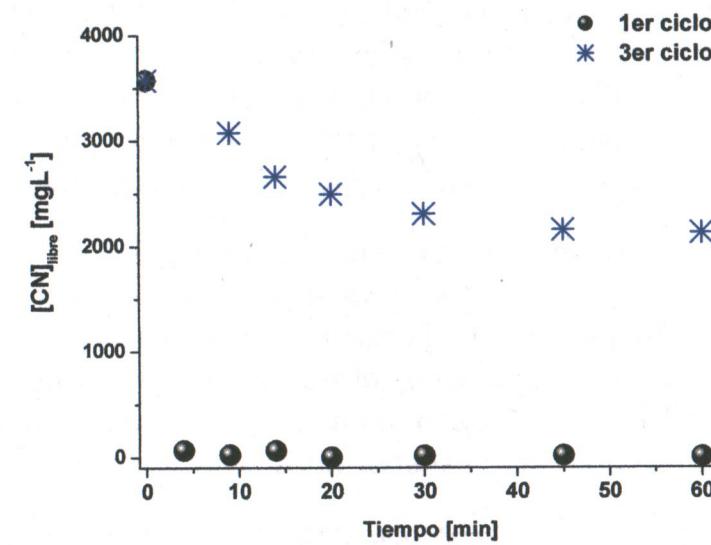


Figura 5.22. Estudio de la destrucción del cianuro libre en soluciones provenientes de efluentes de cianuración del mineral "El Porvenir".

Cabe mencionar que cuando se tienen complejos de cianuro de cobre, y se inicia la titulación de cianuro libre con  $\text{AgNO}_3$  o con electrodo selectivo, los cianuros de cobre de alta coordinación se desdoblan y el equilibrio se desplaza a la formación de cianuro libre y se valora una cierta cantidad de complejos de menor coordinación, lo que ocasiona que la determinación del cianuro libre sea compleja y generalmente más alta de la que hay.

Sin embargo, los resultados observados muestran la caída total de esta especie ( $\text{CN}^-$ ) en el sistema, lo que garantiza la destrucción de esta durante el proceso de adsorción de cobre por el material.

## CONCLUSIONES GENERALES

Los estudios mediante FTIR y RMN CP-MAS de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  sobre UGM-*triamin* permiten establecer la naturaleza química de este y que corresponde a sílice funcionalizada de manera covalente con fragmentos n-propil-dietilentriamina.

Al realizar estudios mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre las sílice UGM y UGM-*triamin* se aprecian cambios en la textura del material de tal modo que en el material sin funcionalizar se observa como esferas lisas, y una vez que se incorporan las cadenas orgánicas n-propil-dietilentriamina las esferas muestran una superficie rugosa similar a escamas empalmadas, sugiriendo la modificación del cerámico con la materia orgánica.

Se determinó la necesidad de una lavado amoniacal para activar el material, ya que en los estudios de fisisorción de  $\text{N}_2$  se hizo evidente que de no llevar a cabo dicho lavado hay una disminución del área superficial y el aumento en el tamaño de poro y que corresponde a lo que anteriormente se ha denominado "efecto de compuerta molecular" donde la protonación de los grupos amina de la parte orgánica genera racimos abiertos de cadenas orgánicas que tapan los poros.

El lavado del material con solución acuosa amoniacal conduce a que las cadenas de los grupos funcionales ancladas se desprotonen y se plieguen dejando libres los poros (efecto compuerta). De este modo, el área superficial de UGM-*triamin* y UGM-*triamin* tratado con amoniaco (designado como UGM-*triamin-2*) es menor para el primero en un 45.9% y mientras que el tamaño de poro pasa 1.1 nm a 7.1 nm manteniendo un volumen de poro muy similar.

Los estudios de la cinética de adsorción de Cu (I) en soluciones sintéticas mostraron que el equilibrio es alcanzado rápidamente (4 a 9 min) independientemente de las concentraciones que se manejen. Sin embargo al ir aumentando la concentración hay un decaimiento en la capacidad de adsorción del material que para valores moderados de 47.6, 110.7 y 153.3 ppm es del 95% mientras que para 337.4 ppm pasa a 77% y finalmente para 498.5 ppm disminuye al 50 %. Lo anterior puede deberse a la saturación de los sitios de coordinación del material.

El tratamiento con solución acuosa al 1 % de HCl permite desorber el cobre adsorbido. Cuando se sometió el material a varios ciclos de adsorción-desorción, utilizando soluciones de 100 ppm de Cu(I), éste tiene una capacidad de 3 ciclos de adsorción-desorción removiendo hasta un 90%, mientras que para soluciones

cercanas a 500 ppm, el material sólo tolera dos, disminuyendo en la segunda adsorción a un 21.5%.

Para solucionar este inconveniente se aumentó la concentración de HCl utilizado para la desorción y regeneración del material, encontrando que al 5 % con un tiempo de contacto de 30 min, hay una mayor desorción.

Las propiedades de adsorción de UGM-triamin son adecuadamente descritas mediante el modelo de Langmuir, el cual propone una adsorción homogénea en forma de monocapa con una relación molar 1:1 entre el material y la solución.

Al determinar la capacidad de adsorción del material UGM-triamin puesto en contacto con una solución real de cianuración de un proceso metalúrgico real, la remoción en el primer ciclo fue buena, entre 95 y 98% y el comportamiento de la cinética fue similar al obtenido con la solución sintética de concentración parecida (110.7 ppm); mostrando una carga de  $3.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $2.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente, considerando que la concentración de la primera es ligeramente mayor (137.5 ppm).

Al igual que en el caso de las soluciones sintéticas con alta concentración, para las soluciones reales el material disminuye su capacidad por la obstrucción de los sitios de coordinación, además de la presencia de otros iones metálicos y solo puede utilizarse hasta un segundo ciclo, donde la remoción es de 55%.

Con estas pruebas también se pudo constatar que la funcionalización del material con grupos triamina es adecuada para este proceso, pues este presenta un 68.0 % de selectividad para el cobre, 16.1% para el oro y 15.5% para la plata.

Otra característica del material, es la destrucción del cianuro al adsorberse el cobre, que podría deberse a la oxidación catalítica de este, aunque esto podría deberse sólo a la sílice. Lo anterior requiere de atención y estudios adicionales para su confirmación.

## PERSPECTIVAS

Como trabajo a futuro se considera necesario:

- 1.-El estudio del proceso de adsorción bajo condiciones inertes y controladas de O<sub>2</sub>, con la finalidad de determinar el efecto del oxígeno en el proceso de adsorción del cobre.
- 2.-Determinar la presencia de cianato (CON<sup>-</sup>) en el proceso de adsorción del cobre.
- 3.-Estudiar las propiedades texturales del material una vez adsorbido, para identificar posibles cambios en la porosidad de éste.
- 4.-Estudiar por SEM-EDS la composición del material con cobre adsorbido, esto con la finalidad de identificar la presencia de otros iones metálicos adsorbidos en el material a partir de la solución rica de cianuración.
- 5.-Estudiar el efecto del pH en la adsorción del Cu(I) llevado a cabo por el material UGM-triamin, lo que permita identificar las mejores condiciones de pH y optimizar la carga máxima de cobre en dicho material, considerando la recuperación de cianuro en un medio ácido.

## REFERENCIAS

- [1] a)Barton T J, Bull L M, Klemperer W G, Loy D A, McEnaney B, Misono P A, Pez G, Scherer G W, Vartuli J C, Yaghi O M "Tailored Porous Materials" *Chem. Mater.* (1999) 11: 2633-2656. b) Heikkila T., Salonen J., Tuura J., Hamdy M.S., Mul G., Kumar N., Salmi T., Murzin D.Yu., Laitinen L., Kaukonen A.M., Hirvonen J., Lehto V.P. *Int. J. Pharm.* (2007) 331: 133-138. c) Zhao D., Nie C., Zhou Y., Xia S., Huang L., Li Q.. "Comparison of disordered mesoporous aluminosilicates with highly ordered Al-MCM-41 on stability, acidity and catalytic activity" *Catal. Today* (2001) 68: 11-20.
- [2] Hernández-Ramírez O., Holmes S. M. "Novel and Modified Materials for Wastewater Treatment Applications" *J. Mater. Chem.* (2008) 18: 2751-2761
- [3] Deng Y, Wei J, Sun Z, Zhao D "Large-pore ordered mesoporous materials templated from non-Pluronic amphilic block copolymers" *Chem. Soc. Rev.* (2013) 42: 4054-4070
- [4] Kruk M., Jaroniec M. "Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials" *Chem. Mater.* (2001) 13: 3169-3183.
- [5] Hartmann S., Brandhuber D., Hüsing N. "Glycol-Modified Silanes: Novel Possibilities for the Synthesis of Hierarchically Organized (Hybrid) Porous Materials" *Acc. Chem. Res.* (2007) 40: 885-894.
- [6] Medina J., Ramírez J. "Poros para todos los gustos" *Revista de Materiales Avanzado. UNAM* (2005) 5: 7-16.
- [7]. Ojeda Martínez M.L, **Nanomateriales Mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA- 16 obtenidos por métodos Sol-Gel de autoensamblaje: aspectos texturales y mecanismos de formación por sondas espectroscópicas**, Tesis para la obtención del grado de Doctor en Ciencias. Departamento de Química, Área de Inorgánica División de Ciencias Básicas e Ingeniería. UAM-Iztapalapa (2005).
- [8] Onida B, Borello L, Fiorilli S, Bonelli B, Areán C. O., Garrone E "Mesostructured SBA-15 silica Reichardt's dye as an optical ammonia sensor" *Chem. Commun.*, (2004) 2496-2497.
- [9] Qunli T, Yuxi C, Jianghua C, Jin L, Yao X, Dong W, Yuhan S, "Drug delivery from hydrophobic-modified mesoporous silicas: control via modification level and site-selective modification" *J of Solid State Chemistry* (2010), 183: 76-83. 26.

- [10] De Muth P, Hurley M, Wu Ch, Galanie S, Zachariah M R, Deshong P, "Mesoscale porous silica as drug delivery vehicles: Synthesis, characterization and pH sensitive release profiles" *Microporous and Mesoporous Materials* (2011) 141: 128-134
- [11] Anderson J, Rosenholm J, Linden M, "Mesoporous Silica: An alternative diffusion controlled drug delivery" *Topics in multifuncional biomaterials & device*, Edited by Ashammaki (2008) Chapter 6.
- [12] Mellaerts R, Jammaer J A G, Speybroeck M V, Chen H, Humbeeck J V, Augustijns P, Den Mooter G V, Martens J A, "Physical State of Poorly Water Soluble Therapeutic Molecules Loaded into SBA-15 Ordered Mesoporous Silica Carriers: A case Study with Itraconazole and Ibuprofen" *Langmuir* (2008), 24: 8651-8659
- [13] Lebeau Bénédicte, Galarneau Anne, Linden M., "Introduction for 20 years of research on ordered mesoporous materials" *Chem. Soc. Rev.* (2013) 42: 3661-3662.
- [14] Sierra I., Pérez-Quintana D. "Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: an approach to analytical applications" *Chem. Soc. Rev.* (2013) 42: 3792-3807.
- [15] Meng M., Meng X., Liu Y., Liu Z., Han J., Wang Y., Luo M., Chen R., Ni L., Yan Y. "An ion-imprinted functionalized SBA-15 adsorbent synthesized by surface imprinting technique via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for selective removal of Ce(III) from aqueous solution" *Journal of Hazardous Materials* (2014) 278: 143-143.
- [16] Bocian S., Vajda P., Felinger A., Buszewski B., "Excess adsorption of commonly used organic solvents from water on nonend-capped C18-bonded phases in reversed-phased liquid chromatography" *Anal. Chem.* (2009) 81: 6334-6346.
- [17] Mobasherpour I., Salahi I., Pazouki M. "Comparative of the removal of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: adsorption isotherm satudy" *Arabian Journal of Chemistry* (2012) 5: 439-446.
- [18] Somayeh Vashnia, Hamed Tavakoli, Ramin Cheraghali , Hamid Sepehrian "Supporting of Lead Hexacyanoferrate on Mesoporous MCM-41 and its use as Effective Adsorbent for Strontium: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies" *Separation Science and Technology* (2014) 49(2):241-248.
- [19] Zhang N., Liu S., Jiang L., Luo M., Chi Ch., Ma J. "Adsorption of strontium from aqueous solution by silica mesoporous SBA-15" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2014). DOI 10.1007/s10967-014-3681-1.

- [20] Jal P K, Patel S, Mishra B K "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metals ions" *Talanta* (2004) 62: 1005-1028.
- [21] Mattigod S. V., Fryxell G. E., Parker K. E. "Anion binding in self-assembled monolayer in mesoporous supports (SAMMS)" *Inorganic Chemistry Communications* (2007) 10:646-648
- [22] Fryxell G. E., Lui J., Hauser T. A., Nie Z., Ferris K. F., Mattigod S., Gong M., Hallen R. T. "Desing and Synthesis of Selective Mesoporous Anion Traps" *Chem. Mater.* (1999) 11: 2148-2154.
- [23] Dai X., Simons A., Breuer P. "A Review of Copper Cyanide Recovery Technologies for the Cyanidation of Copper Containing Gold Ores" *Minerals Engineering* (2012) 25:1-13.
- [24] Dai X., Breuer P. L. "Cyanide and Copper Cyanide Recovery by Activated Carbon" *Minerals Engineering* (2009) 22: 469-476.
- [25] Xie F., Dreisinger D. B. "Copper Solvent Extraction from Alkaline Cyanide Solution with Guanidine Extractant LIX 7950" *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (2010) 20: 1136-1140.
- [26] Alonso-González O., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A. "Copper Removal from Cyanide Solution by Acidification" *Minerals Engineering* (2009) 22: 324-329.
- [27] Muir D. M. "A Review of the Selective Leaching of Gold from Oxidised Copper-Gold Ores with Ammonia-Cyanide and New Insights for Plant Control and Operation" *Minerals Engineering* (2011) 24: 576-582.
- [28] Dai X., Jeffrey M. I., Breuer P. L. "A mechanistic Model of the Equilibrium Adsorption of Copper Cyanide Species onto Activated Carbon" *Hydrometallurgy* (2010) 101(3-4): 99-107.
- [29] Lee J. S., Deorkar N. V., Tavlarides L. L. "Adsorption of Copper Cyanide on Chemically Active Adsorbents" *Ind. Eng. Chem. Res.* (1998) 37: 2812-2820.
- [30] Salazar-Hernández M. M., Salazar-Hernández C., Elorza-Rodríguez E., Juárez-Ríos H. "The Use of Mesoporous Silica in the Removal of Cu(I) from the Cyanidation Process" *J. Mater. Sci.* (2015) 50: 439-446.
- [31] Carreon Barrientos N. V. "Estudio de la Remoción de Complejos de Cobre-Cianuro  $[Cu(CN)_n]^{1-n}$  Provenientes de la Industria Minera con Materiales Mesoporosos SBA-15" Tesis para la Obtención del Grado de Ingeniero Ambiente; Universidad de Guanajuato, (2013).
- [32] Saldaña Piña N. "Estudio Sobre la Remoción de Cobre de Efluentes Acuosos Provenientes de la Industria Minera Mediante Materiales

**Mesoporosos Polifuncionalizados”** Tesis para la Obtención del Grado de Químico; Universidad de Guanajuato, (2014).

[33] Deventer, J. S., Teague, A. J., Swaminathan C. **Factors Affecting the Flotation of free gold in the presence of Refractory Gold** *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress (2000)* B8a: 24-32.

[34] Aksoy, B. S. and B. Yarar. **“Processing of Complex Ores”**, Pergamon Press, N.Y, (1989).

[35] Yarar, B. and G. Pine. **“Precious metal content of Arizona cinder cones”**. Elsevier, Amsterdam, (1989).

[36] Habashi, F. **“Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions”**. Montana, Departament pf Metallurgy, Montana College of Mineral Science and Technology, pag. 42,(1967).

[37] Habashi F. **“Kinetics of Metallurgical”** Laval University Bookstore, (1999).

[38] Fink, C. K. and Putman G. L. **“The Action of Sulphide Ion and of Metals Salts on the Dissoltion of Gold in Cyanide Solutions”** *Mining Engineering Transactions (1950)* 187: 952-955.

[39] Cathro, K. J. and Koch D. F. A. **“The Dissolution of Gold in Cynide Solutions-An Electrochemical Study”** *Australasian Inst. Min. Met. Proc. (1964)* 210: 111-126.

[40] Yannopoulos J.C. **Treatment of Refractory Gold Ores (Chapter 5). “The Extractive Metallurgy of Gold”** Van Nostrand Reinhold, New York, pág.: 79-110. (1991).

[41] 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, Navada, USA, pp:363-374.

[42] 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.

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

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

[45] 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 Tailling”** *Minerals Engineering (1992)* 5(10-12): 1421-1429.

- [46] Robbins G. "Historical Development of the INCO SO<sub>2</sub>/Air Cyanide Destruction Process" *CIM Bulletin* (1996) pp: 63-69.
- [47] 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.
- [48] Marsden J., House I. "The Chemistry of Gold Extraction" (2006) 2do ed. SME Inc., Littleton, Colorado, USA.
- [49] 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.
- [50] Sceresini B. "Gold-Copper Ores" In: Adams M. D. (Ed), *Advances in Gold Ore Processing*, Elsevier, Amsterdam (2005) pp:789-824.
- [51] Sceresini 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] Fleming C. A., Grot W. G., Thorpe J. A. "Hydrometallurgical Extraction and Recovery of Copper, Gold and Silver Via Cyanidation and Electrowinning" (1997) US5667557.
- [56] Fleming C. A., Grot W. G., Thorpe J. A. "Hydrometallurgical Extraction Process" (1998) US5807421.
- [57] Fleming C. A. "Cyanide Recovery" In: Adams M. D. (ED), *Advances in Gold Ore Processing*, Elsevier, Amsterdam (2005) pp:703-727.
- [58] 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.

[59] Fernando K., Tran T., Zwolak G. "The Use of Ion Exchange Resins for the Treatment of Cyanidation Tailling: Part. 2 Pilot Plant Testing" *Minerals Engineering* (2005) 18:109-117.

[60] Dai X., Breuer P. L. "Cyanide and Copper Cyanide Recovery by Activated Carbon" *Mineral Engineering* (2009) 22: 469-476.

[61] 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.

[62] Xie F. Dresinger D. "Copper Solvent Extraction from Waste Cyanide Solution with Lix 7820" *Solvent Extr. Ion Exch.* (2009) 27(4): 459-473.

[63] 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.

[64] Xie F. Dresinger D. "Recovery of Cyanide from Waste Cyanide Solution by LIX 7950" *Minerals Engineering* (2009) 27:190-195.

[65] Ulbrich M. "Advanced Functional Polymer Membranes" *Polymer* (2006) 47:2217-2262.

[66] 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.

[67] 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.

[68] Song H, Rioux R M, Hoefelmeyer J D, Komor R, Niesz K, Grass M, Yang P, Somorjai G A, "Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties" *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128: 3027-3037.

[69] Prokopowicz M, Zeglinski J, Gandhi A, Sawicki W, Tofail S A M, "Bioactive silica-base drug delivery systems containing doxorubicin hydrochloride: In vitro studies" *Colloids and Surface B: Biointerface* (2012) 93: 249-259.

[70] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid mechanism" *Nature* (1992) 379: 710-712.

[71] Hench L. L., West J. K. "The sol gel process" *Chem. Rev.* (1990), 90: 33-72.

[72] Brinker C. J, Scherer G. W: *Sol Gel Science*, Academic Press Inc., New York, (1990).

[73] Vioux A. "Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides" *Chem. Mater.* (1997) 9: 2292-2299.

[74] Niederberger M., Pinna N.: *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Formulation, Assemby and Application*, Springer (2009).

[75] Niederberger M "Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles" *Acc. Chem. Res.* (2007) 40(9): 793-800.

[76] Niederberger M, Muhr H J, Krumeich F, Bieri F, Günther D, Nesper R "Low-Cost Synthesis of Vanadium Oxide Nanotubes via Two Novel Non-Alkoxide Routes" *Chem. Mater.* (2000) 12: 1995-2000

[77] Schüth F "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials" *Chem. Mater.* (2001) 13: 3184-3195.

[78] Slowing, Trewyn B G, Giri S, Lin V S Y, "Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications" *Advance Functional Materials* (2007) 17(18): 1225-1236.

[79] 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).

[80] Laine R M, Blohowiak K Y, Robinson T R, Hoppe M L, Nardi P, Kampf J, Uhm J "Synthesis of pentacoordinate silicon complexes from SiO<sub>2</sub>" *Letters to Nature* (1991) 353: 642-644.

[81] Cheng H, Tamaki R, Laine R M, Babonneau F, Chujo Y, Treadwell D R, "Neutral Alkoxy silanes from Silica" *J. Am. Chem. Soc.* (2000) 122: 10063-10072.

[82] Rosenheim A, Raibmann B, Schendel G Z, *Anorg. Chem.* (1931) 19: 160

[83] Kemitt T, Henderson W "A New Route to Silicon Alkoxides from Silica" *Aust. J. Chem.* (1998) 51: 1031-1035.

[84] 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.

[85] Jiménez-Halla J O C, Robles J, Villanueva M, Cervantes J, González-García G, Salazar-Hernández M C, Leyva-Ramírez M A, Ramírez-Monroy A, Gutiérrez J A, "Theoretical and experimental study on a spirocyclic diethyleneglycol silicon complex" *J. Mex. Chem. Soc.* (2006) 50(4): 184-195.

[86] Pérez-Gaytán Víctor Manuel: **Obtención de materiales basados en sílice mediante una ruta no hidrolítica**. Tesis para la obtención del grado de Lic. En Química, Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, *Universidad de Guanajuato* (2012).

[87] Samran B, White T J, Wongkasemjit S, "A novel room temperature synthesis of mesoporous SBA-15 from silatrane" *J. Porous Meterials* (2011), 18(2): 167-175.

[88] Sathupunya M, Gulari E, Wongkasemjit S, "Microwave Preparation of Li-Zeolite Directly from Alumatrane and Silantrane" *Materials Chemistry and Physics* (2004) 83: 89-95.

[89] Sathupunya M, Gulari E, Wongkasemjit S, "Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques" *J. Eur. Ceram. Soc.*(2003) 2: 1293-1303.

[90] Wongkasemjit S, Laine R M, Piboonchaisit P, "Kinetics of the OOPS Process of Silica and Triisopropanolamine to Tris (silatranyloxy-i-propyl) amine" *Journal of Scientific Research of Chulalongkorn University* (2001) 29: 95-106.

[91] Piboonchaisit P, Wongkasemjit S, Laine R M, "A Novel route to tris(silatranyloxy-i-propyl)amine directly from silica and triisopropanolamine" *Science Asia* (1999) 25: 113-119.

[92] Jitchum V., Chuvan S., Wongkasemjit S., Ishida H. "Synthesis of spirosilicates directly from silica and ethylene glycol/ethylene glycol derivatives" *Tetrahedron* (2001) 57: 3997-4003

[93] Bradhuber D, Torma V, Raab Ch, Peterlik H, Kulak A, Hüsing N, "Glycol-Modified Silanes in the Synthesis of Mesoscopically Organized Silica Monoliths with Hierarchical Porosity", *Chem. Mater.* (2005) 17: 4262-4271

[94] Nakamura T, Yamada H, Yamada Y, Gürtanyel A, Hartmann S, Hüsing N, Yano K, "New Strategy Using Glycol-Modified Silane to Synthesize Monodispersed Mesoporous Silica Spheres Applicable to Colloidal Photonic Crystals", *Langmuir* (2010) 26(3): 2002-2007

[95] Schiller R, Weiss C K, Geserck J, Hüsing N, Landfester K, "Synthesis of Mesoporous Silica Particles and Capsules by Miniemulsion Technique" *Chem Mater* (2009) 21: 5088-5098.

[96] Sathupunya M. Gulari E., Wongkasemjit S. "ANA and GIS zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel process and microwave technique" *J. European Ceramic Society*; (2002)22: 2305-2314.

[97] Camarillo Rojas Margarita “**Estudio de la liberación de la griseofulvina en sílice obtenida por solvólisis**”. Tesis para la obtención del grado de Ingeniero Farmacéutico, *UPIIG-IPN (2012)*.

[98] Brenda Huichapa Rocha “**Obtención de Sílice Porosa y su Empleo como Matriz de Carga para Fármacos poco Solubles**” Tesis para la obtención del grado de Químico, *Universidad de Guanajuato (2012)*.

[99] Walcarius A., Mercier “**Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants**” *J. Mater. Chem.* (2010) 20:4478-4511.

[100] Abellán G., Carrillo A. I., Linares N., Serrano E., García-Martínez J. “**Hierarchical Control of Porous Silica by pH Adjustment: Alkyl Polyamines as Surfactants for Bimodal silica Synthesis and Its Carbon Replica**” *Journal of Solid State Chemistry* (2009) 182: 2141-2148.

[101] Li M., Li Ming-yu, Feng Chang-gen, Zeng Qing-xuan “**Preparation and Characterization of Multi-Carboxyl-Functionalized Silica Gel for Removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from Aqueous Solution**” *Applied Surface Science* (2014) 314:1063-1069.

[102] Cassier K., Linssen T., Mathieu M., Benjelloun M., Schrijnemarker K., Van Der Voort P., Cool P., Vansant F. “**A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas**” *Chem. Mater.* (2002) 14: 2317-2324.

[103] Sayari A., Hamoudi S. “**Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials**” *Chem. Mater.* (2001) 13: 3151-3168.

[104] Hay J. N., Raval H. M. “**Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process**” *Chem. Mater.* (2001) 13: 3396-3403.

[105] Koyano K. A., Tatsumi T., Tanaka Y., Nakata S., “**Stabilization of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation**” *J. Phys. Chem. B* (1997) 101(46): 9436-9440.

[106] Jaroniec C. P., Kruk M., Jaroniec M., Sayari A. “**Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes**” *J. Phys. Chem. B* (1998) 102(28):5503-5510

[107] Ryong Ryoo, Chang Hyun Ko, Michal Kruk, Valentyn Antochshuk, Mietek Jaroniec “**Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network**” *J. Phys. Chem. B* (2000) 104(48):11465-11471

[108] Corma A., García H., Navarro M. T., Palomares E. J., Rey F. "Observation of a 390-nm Emission Band Associated with Framework Ti in Mesoporous Titanosilicates" *Chem. Mater.* (2000) 12(10):3068–3072.

[109] Evans J., Zaki A. B., El-Safty S. A. "Incorporation of Transition-Metal Complexes in Functionalized Mesoporous Silica and Their Activity toward the Oxidation of Aromatic Amines" *J. Phys. Chem. B* (2000) 104(44): 10271–10281

[110] Hu Z., Zhabg X., Zhang D., Wang J-X "Adsorption of Cu<sup>2+</sup> on Amine-Functionalized Mesoporous Silica Brackets" *Water. Air Sol. Pollut.* (2012) 223:2743-2749.

[111] Awual M.R., Rahman I. M. M., Yaita T., Khaleque M. D., Ferdows M. "pH Dependent Cu(II) and Pd(II) ions Detection and Removal from Aqueous Media by an Efficient Mesoporous Adsorbent" *Chem. Eng. J.* (2014) 236:100-109.

[112] Wang Z., Wu G., Wang M., He Ch. "An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Copper Ion from Aqueous Solution" *J. Mater. Sci.* (2009) 44:2694-2699.

[113] Behbahani M., Najafi F., Amini M. M., sadeghi O., Begheri A., Hassanlou P. G. "Solid Phase Extraction Using Nanoporous MCM-41 Modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for Simultaneous Preconcentration and Removal of Gold(III), Palladium(II), Copper(II) and Silver(I)" *J. Ind. Eng. Chem.* (2014) 20:2248-2255.

[114] Wang Q., Gao W. Liu Y., Yuan J., Zhijun Xu, Zeng Q., Yuguang Li, Schöder M. "Simultaneous Adsorption of Cu(II) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Ions by a Novel Silica Gel Functionalized with a Ditopic Zwitterionic Schiff Based Ligand" *Chem. Eng.* (2014) 250:55-65.

[115] Awual M. R., Yaita T., Okamoto Y. "A Novel Ligand Based Dual Conjugate Adsorbent for Cobalt(II) and Copper(II) Ions Capturing from Water" *Sens. Actuators B* (2014) 203:71-80.

[116] Salazar-Hernández M., Salazar-Hernández C., Gutiérrez-Fuentes A., Elorza E., Carrera-Rodríguez M., Puy-Alquiza M. J. "Silica from Rice Husks Employed as Drug Delivery for Folic Acid" *J. Sol Gel Sci Technol.* (2014) 71:514-521.

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

[118] Li M, Li M-Y, Feng Ch-G, Zeng Q-X "Preparation and Characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution" *Applied Surface Science* (2014) 314: 1063-1069

[119] Hu Z, Zhang X, Zhang D, Wang J-X "Adsorption of Cu<sup>2+</sup> on amine-functionalized mesoporous silica brackets" *Water Air Soil Pollut* (2012) 223: 2743-2749.

[120] Han J., Blackburn N. J., Loehr T. M. "Identification of the Cyanide Stretching Frequency in the Cyano Derivative of Cu/Zn-Superoxide Dismutase by IR and Raman Spectroscopy" *Inorg. Chem.* (1992) 31:3223-3229.

[121] Licht S., Peramunage D. "Flat Band Variation of n-Cadmium Chalcogenides in Aqueous Cyanide" *J. Phys. Chem.* (1996) 100: 9082-9087.

[122] Souto R. M. Ricci F., Szpyrkowicz L., Rofríguez J. L., Pastor E. "FTIR Characterization of Surface Interactions of Cyanide and Copper Cyanide with a Platinum Electrode in Alkaline Solution" *J. Phys. Chem. C.* (2011) 115:3671-3677.

[123] Loullis A., Noor M. R., Soulimane T., Pinakoulaki E. "Observation of Ligand Transfer in b<sub>a3</sub> Oxidase from *Thermus thermophilus*: Simultaneous FTIR Detection of Photolabile Heme a<sub>3</sub><sup>2+</sup>-CN and Transient Cu<sub>B</sub><sup>2+</sup>-CN Complexes" *J. Phys. Chem. B.* (2012) 116:8955-8960.

[124] Taylor R. J., Drago R. S., George J. E. "Characterization of a Cobalt(II) Cyanide Complex inside Zeolite Y That Reversible Binds Oxygen" *J. Am. Chem. Soc.* (1989) 111(17):6610-6615.

[125] Guidotti M., Ravasio N., Psaro R., Ferraris G., Moretti G. "Epoxidation on titanium-containing silicates: do structural features really affect the catalytic performance?" *J. Catal.* (2003) 214: 242-250.

[126] Ryoo R., Kim J. M., Ko C. H., Shin C. H. "Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network" *J. Phys. Chem.* (1996) 100: 17718-17721.

[127]. Telalovic S., Ramanathan A., Mul G., Hanefeld U. "TUD-1: synthesis and application of a versatile catalyst, carrier, material" *J. Mater. Chem.* (2010) 20: 642-658.

[128]. Fraile J. M., García J. I., Mayoral J. A., Vispe E., Brown D. R., Naderi M. "Is MCM-41 really advantageous over amorphous silica? The case of grafted titanium epoxidation catalysts" *Chem. Commun.* (2001), 1510-1511.

[129] Maldonado Astudillo Jaime y Gutiérrez J. Alfredo, información no publicada.

[130] Casasús R., Marcos M. D., Martínez-Máñez R., Ros-Lis J. V., Soto J., Villaescusa L. A., Amorós P., Beltrán D., Guillem C., Latorre J. **“Toward the Development of Ionically Controlled Nanoscopic Molecular Gates”** *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126: 8612-8613.