



## Estudio de la adsorción de Cu(I) con materiales UGM-*triamin* de efluentes acuosos provenientes del proceso de cianuración.

Judith Arenas Rivera<sup>1</sup>, Nestor Cabrera González<sup>1</sup>, Enrique Elorza Rodríguez<sup>1</sup>, J. Alfredo Gutiérrez Fuentes<sup>2</sup>, Carmen Salazar Hernández<sup>3</sup> y Ma. Mercedes Salazar Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Guanajuato, <sup>2</sup>Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas.

<sup>3</sup>UPIIG-IPN; merce@ugto.mx

### RESUMEN

El siguiente trabajo, muestra el uso de materiales porosos de sílica poli-amino funcionalizados denominados UGM-*triamin*, en la adsorción de Cu(I) de efluentes acuosos provenientes de la cianuración de minerales de oro y plata. Los materiales UGM-*triamin*, son sintetizados a partir de alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol mediante procesos no hidrolíticos no convencionales; estos materiales presentan un 35 % de modificación con grupos dietilentiamina terminales, los cuales son los centros quelantes para la adsorción del metal. Los estudios de adsorción de Cu(I) en disoluciones sintéticas de Cu-CN a pH de 11 y bajo una razón de concentración de 1:5 de Cu:CN, simulando los efluentes del proceso de cianuración de minerales de oro y plata, mostraron una capacidad máxima de adsorción de 7.54 mg de Cu(I) por gramo de material y una adsorción favorable de acuerdo al modelo de Langmuir ( $R_L$  de 0.31-0.41). La evaluación de la capacidad de adsorción del material con disoluciones reales de cianuración, mostraron una remoción del 95 % del cobre presente en el efluente de cianuración, así como un 68.5% de selectividad para la adsorción del cobre. Se ha observado la destrucción del cianuro libre en el sistema durante el proceso de adsorción del cobre, por lo que la oxidación del cianuro libre posiblemente se encuentre vinculada con el mecanismo de adsorción del cobre.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los materiales meso-porosos ordenados en base a sílice han presentado un interés especial, dentro de la ciencia y tecnología de los materiales, en gran parte debido a las numerosas aplicaciones que estos presentan. Estos materiales se han utilizado como soportes catalíticos [1], soportes cromatográficos[2], materiales adsorbentes[3,4], bio-recervorio de fármacos [4] e inmovilizador de enzimas o proteínas[4], entre otras aplicaciones. La gran diversidad de aplicaciones que estos presentan, se debe en gran parte a la alta estabilidad química y térmica de la sílice, que permite que esta pueda involucrarse tanto en procesos biológicos como químicos sin intervenir en estos.

Una aplicación de interés que presentan estos materiales es su uso como adsorbente o removedor de contaminantes, común mente iones metálicos de efluentes acuosos. Estos materiales ofrecen como atractivo una alta selectividad hacia el contaminante que se desea remover, dicha selectividad es diseñada a partir del anclaje de diversos grupos quelantes afines al ión metálico, además de presentar cinéticas de adsorción rápidas y no observar hinchamiento como los polímeros al contacto con el agua [6]. En este sentido, existen diversos procesos industriales en los que la presencia de ciertos iones metálicos provocan bajo rendimiento o incluso la inviabilidad económica del mismo; un ejemplo de esto, es el proceso de cianuración de minerales, para la obtención de metales preciosos, en donde la presencia de un contenido superior al 0.05% de Cu en la mena, hace que la cianuración de esta sea poco viable[7]. En este sentido, el estudio de propuestas que permitan la eliminación de dicho metal de los efluentes de cianuración es de interés en el área de la hidrometalurgia. El uso de materiales mesoporosos de sílice en la remoción de cobre de los procesos de cianuración ha sido poco estudiado, en 1990 Talavarides propuso el uso de mesoporosos



aminopolifuncionalizados para la remoción del cobre de los sistemas Cu:CN, sin embargo la remoción del ión metálico en estos sistemas es favorecido a pH ácidos y no en las condiciones del proceso de cianuración[8]; recientemente nuestro grupo de trabajo estudio la factibilidad del uso de mesoporosos de sílice para la remoción de Cu(I) de los efluentes reales de cianuración, observando que bajo las condiciones del proceso la remoción del ión metálico es factible en un 90 %, con capacidades de carga y selectividad moderadas [9], por lo que la búsqueda de sistemas que permitan una mayor selectividad se muestra en el presente trabajo.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

a) Síntesis y Caracterización de la UGM-triamin. La UGM-triamin, fue sintetizada de acuerdo a Saldaña col [10], utilizando como precursores alcóxidos de silicio derivados del dietilenglicol y propil-dietilentriamina mediante procesos sol gel no, el material fue caracterizado por FTIR, RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{13}\text{C}$  en sólido (CP/MAS), por SEM y estudios de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ .

b) Caracterización Físico-Química de la Mena “El Porvenir”. La caracterización mineralógica de la Mena en estudio, fue realizada por SEM-EDS y la composición química de esta se determinó por ensayos en vía húmeda por AA.

c) Cianuración de la Mena “El Porvenir” y Caracterización Química del Efluente de Cianuración. La mena fue llevada a -200 malla (75 micras) y el sólido fue cianurada por 72h a un pH de 11, ajustado con cal y un 0.3% de NaCN con un 42% de sólidos. La solución de cianuración fue almacenada en un frasco ambar para los estudios de adsorción de cobre.

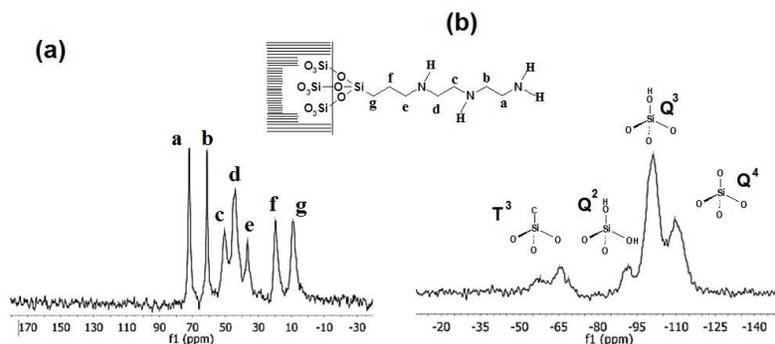
d) Estudios Cinéticos de la Capacidad de Remoción del Cu(I) con la UGM-triamin. La evaluación de las isotermas de adsorción de Cu(I) con la UGM-triamin, se realizaron en lote. Se colocaron 5 tubos con 0.5 g del material funcionalizado y 10 ml de la solución stock de Cu(I) (500, 300, 250, 200, 100 y 50  $\text{mg}\cdot\text{Cu}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 1% por 5 minutos.

### 4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudios por FTIR del material la presencia de la materia orgánica en la red de sílice con las vibraciones a 2979-2866.9 ( $\nu\text{C-H}$ ), 1463.3 ( $\delta\text{C.H}$ ) y las vibraciones correspondientes a las  $\nu\text{C-N}$  de las aminas secundarias y primarias a 1360.5 y 1395.9  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{13}\text{C}$  en estado sólido, se muestran en la Figura 1 a y b, respectivamente, en donde puede observarse el anclaje de la materia orgánica en la matriz de la sílice con la presencia de los grupos  $\text{T}^3$ , observados por RMN de  $^{29}\text{Si}$ , así mismo la presencia de los siete carbonos alifáticos, observados por RMN  $^{13}\text{C}$ , garantiza la presencia del grupo funcional en la matriz. Los estudios de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  de la mostraron un abatimiento de prácticamente el 89.7% del área superficial del material modificado (Tabla 1), dicha disminución se debe a la obstrucción de los poros del material ocasionado por las repulsiones electrostáticas que los grupos amino protonados del grupo funcionalizante presenta, por lo que un tratamiento básico permite la desprotonación de las aminas presentes, lo que permite la disponibilidad de los poros, observándose en el material tratado con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 1% (UGM-triamin2, Tabla 1), únicamente un abatimiento del 45.9% del área superficial del material.

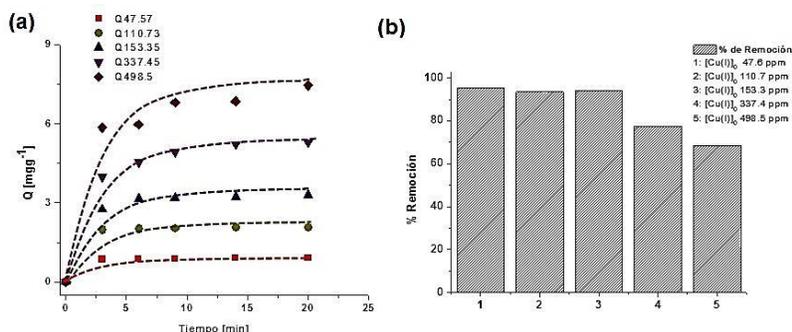
**Tabla 1.** Estudios de Adsorción-Desorción de  $\text{N}_2$  de la UGM y UGM-triamin.

|                     | $A_{\text{sup}}[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$ | $V_{\text{poro}}[\text{cm}^3\text{g}^{-1}]$ | $D_{\text{poropromedio}}[\text{nm}]$ |
|---------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>UGM</b>          | 907.53                                    | 0.56                                        | 2.50                                 |
| <b>UGM-triamin</b>  | 93.75                                     | 0.21                                        | 9.06                                 |
| <b>UGM-triamin2</b> | 490.40                                    | 0.45                                        | 3.60                                 |



**Figura 1.** (a) Espectro de RMN CP-MAS de  $^{13}\text{C}$  de la UGM-triamin; (b) Espectro de RMN CP-MAS de  $^{29}\text{Si}$  de la UGM-triamin.

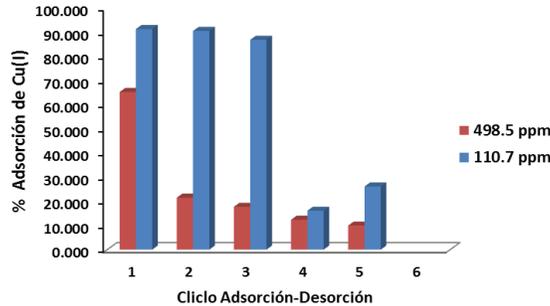
Los estudios de la capacidad de adsorción de Cu(I) con la UGM-triamin, se realizaron inicialmente con soluciones sintéticas de Cu/CN a un pH de 11 con una relación Cu:CN de 1:3, garantizando al  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  como especie predominante en el sistema, ya que esta es la que se encuentra predominantemente en los efluentes de cianuración con alto contenido de cobre. La Figura 2, muestra las isotermas de adsorción de Cu(I) con el material, observando la remoción del más del 90 % del cobre en el sistema con concentraciones bajas y moderadas de cobre (50-200 ppm). De acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir, el material presenta una capacidad máxima de adsorción de 7.54 mgCu/g material y un  $R_L$  en intervalos de 0.31-0.041, lo que sugiere una adsorción favorable tendiente a la quimioadsorción.



**Figura 2.** (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.

La Figura 3, muestra la capacidad de adsorción-desorción de Cu(I) con la UGM-triamin y la posibilidad del reusó del material, observándose que con concentraciones bajas o moderadas de Cu(I), el material soporta hasta 3 ciclos de adsorción-desorción, decayendo en un 70 % su capacidad de adsorción en el cuarto ciclo, mientras que a concentraciones altas el material solo permite su reusó en 2 ciclos de adsorción-desorción; esto provocado por la obstrucción de los sitios activos del material con el cobre que no es totalmente desorbido, lo que sugiere que el estudio para obtener las óptimas condiciones de desorción del metal es necesario.

La composición química y mineralógica del mineral se resume en las tablas 2 y 3, en donde se muestra una composición del 0.126% de Cobre en el mineral y este se encuentra mineralógicamente como óxidos (malaquita), sulfuros secundarios (covelita y calcosita) y calcopirita. La solución de cianuración del mineral, mostro una composición de 137.5 ppm de cobre, 1.54 ppm de Au y 9.48 ppm de Ag.



**Figura 3.** Evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de la UGM-triamin.

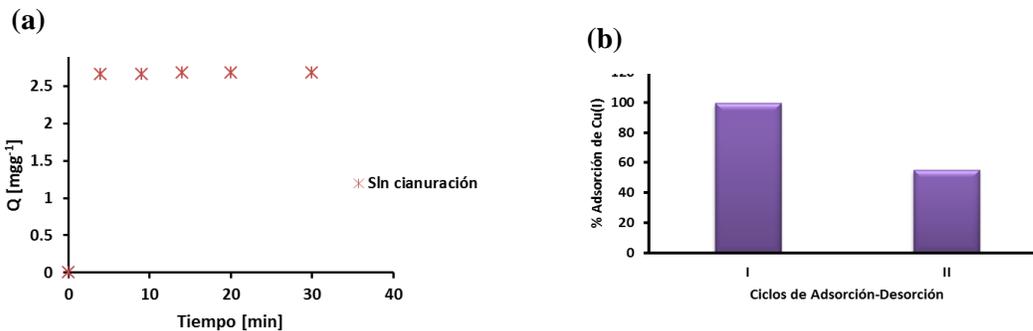
**Tabla 2.** Composición química de la mena “El Porvenir” del distrito minero de Real de Asientos Aguascalientes.

| 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 |
| PROMEDIO    | 1.20         | 35.3 | 0.315   | 0.126 | 1.04 | 6.65 |

**Tabla 3.** Caracterización mineralógica de la muestra objeto de estudio.

|                                                                                        |                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Oro: Nativo, libre y finamente diseminado                                              | Hierro: Como pirita                           |
| Plata: Sulfuros de plata (Ag <sub>2</sub> S)                                           | Ganga: Cuarzo y un alto contenido de arcillas |
| Cobre: Óxidos (malaquita), sulfuros secundarios (covellita y calcocita) y calcopirita. |                                               |

Los estudios de adsorción del Cu(I) en la solución rica de cianuración del mineral de “El Provenir”, mostraron un 90 % de remoción del cobre de la solución y una capacidad de reusó de 2 ciclos, observándose una disminución del 20 % de la capacidad de adsorción del cobre a partir del segundo ciclo (Figura 4). Sin embargo la selectividad del material hacia el cobre se observó en un 68.5 % (Figura 5).



**Figura 4.** (a) Isotherma de adsorción de Cu(I) proveniente de la cianuración de la mena “El Porvenir” y (b) Evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de Cu(I) con la solución rica de cianuración.

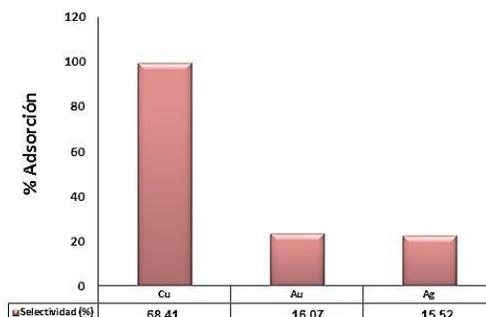


Figura 5. % de Selectividad de adsorción de cobre(I) con la UGM-triamin.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados mostrados en este trabajo, muestran que la UGM-triamin, presenta una capacidad máxima de adsorción de Cu(I) de 7.54 mg/g, permitiendo remover arriba del 90 % del metal en las soluciones ricas de cianuración con alto contenido de cianuro. El material remueve al cobre de las soluciones de cianuración con un 68 % de selectividad y puede ser utilizado en un máximo de dos ciclos de adsorción-desorción.

## 6.- Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer el soporte financiero otorgado por la UG, DAIP-2014 y SEP-CONACyT No. 132458 CB-2009-01, así como a los Dr. Gerardo González García del CINVESTAV-Mérida por su apoyo en la obtención de los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{13}\text{C}$  y al Dr. J. Piña Aragón por su apoyo en la caracterización mineralógica del mineral.

## BIBLIOGRAFÍA

- [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) Heikkilä 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] Lebeau Bénédicte, Galarneau Anne, Linden M., "Introduction for 20 years of research on ordered mesoporous materials" *Chem. Soc. Rev.* (2013) 42: 3661-3662.
- [3] 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.
- [4] Sierra I., Pérez-Quintana D. "Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: an approach to analytical applications" *Chem. Soc. Rev.* (2013) 42: 3792-3807.
- [5] 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
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Saldaña Piña N. "Estudio Sobre la Remoción de Cobre de Efluentes Acuáticos Provenientes de la Industria Minera Mediante Materiales Mesoporous Polifuncionalizados" Tesis para la Obtención del Grado de Químico; Universidad de Guanajuato, (2014).