



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

**USO DE MATERIALES MESO-POROSOS DE SILICE COMO  
ADSORBENTES DE  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{x-1}$  PROVENIENTES DE LA  
INDUSTRIA MINERA**



**Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández**  
[merce@ugto.mx](mailto:merce@ugto.mx); [merce1103@hotmail.com](mailto:merce1103@hotmail.com)

**CUERPO ACADÉMICO DE METALURGIA Y  
MATERIALES**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS,  
METALURGIA Y GEOLOGÍA.

DI CAMPUS GUANAJUATO

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO





“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”  
Multidisciplinario  
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México  
ISBN: 978-607-95635

## MATERIALES MESO-POROSOS DE SILICE COMO ADSORBENTES DE [Cu(CN)<sub>x</sub>]<sup>x-1</sup> PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA MINERA

**Ma. Mercedes Salazar Hernández; Martín Caudillo G.;**

**Joel Moreno P.; Enrique Elorza R.**

### RESUMEN

La cianuración es el proceso de extracción más utilizado para la recuperación de los valores de Au y Ag de los minerales, en este proceso la presencia de otros metales, particularmente el cobre, ocasiona una muy baja calidad de los metales preciosos, por lo que la purificación de estos, mediante procesos de fundición es necesaria, este proceso es poco eficiente, altamente costoso y muy contaminante; por lo que la búsqueda de metodologías que permitan mejorar la calidad de los efluentes de los procesos de cianuración es necesaria. En este trabajo se muestra el estudio de la remoción de los complejos de Cu-CN de efluentes de cianuración mediante materiales mesoporosos e híbridos mesoporosos de sílice como una alternativa para la mejora de dicho proceso. Estos estudios se realizaron con disoluciones de Cu-CN en un intervalo de [Cu] de 50 a 250 ppm y con soluciones de cianuración con una composición de 144 ppm de Cu, 115 ppm de Ag y 8.91 ppm de Au, observándose una remoción de cobre de hasta un 90 %.

**PALABRAS CLAVE:** Cianuración, remoción, mesoporosos, sílice, cobre.

### ABSTRACT

The cyanide extraction is the most widely used process for the recovery of Au and Ag from their ores, in this process, the presence of other metals, particularly copper, causes a very low quality of doré, so that the purification of this by fire refining is necessary. However, the process is inefficient, highly expensive and highly polluting, so the search for methodologies to improve the quality of cyanidation liquors is necessary. As an alternative for improving the process, we study the removal of Cu-CN complexes from cyanide liquors by adsorbing them in hybrid mesoporous silica



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

materials. These studies were performed with synthetic solutions of Cu-CN, with copper concentrations in the interval of 50 to 250 ppm and with an industrial cyanide solution having a composition of 144 ppm Cu , 115 ppm of Ag and Au 8.91 ppm, showing a copper removal of up to 90% .

### INTRODUCCIÓN

En los últimos 50 años han sido desarrollados y sugeridos un gran número de procesos para recuperar el cobre de soluciones de cianuro, dichos procesos involucran metodologías de extracción con solventes ([Childers y West, 1962](#); [Davis y col., 1999](#); [Dreisinger, 2001](#); [Adams, 2003](#); [Xie y Dreisinger, 2009](#); [Xie y Dreisinger, 2010](#)), electrodeposición ([Dreisinger, 1995](#); [Fleming, 1995](#)), acidificación-intercambio iónico ([Coltrianari, 1987](#); [Thorpe, 2005](#)), precipitación ácida ([Taylor, 1983](#); [Riveros y col., 1996](#); [Riveros y col., 1998](#); [Riveros y col., 1998](#); [Milosavljevic y col., 2004](#); [Botz y Acar, 2007](#)), carbón activado, sulfuro biogénico, entre otros. Muchos de estos procesos se han estudiado para aplicaciones específicas, sin ser usados a nivel industrial. Algunos de los inconvenientes que han presentado son: rápida saturación de absorbentes cuando los niveles de cianuro y cobre llegan a ser altos, falta de selectividad hacia cobre, entre otros. Aunado a estos problemas se tiene el inconveniente de recircular las soluciones, esto por la razón de la alta concentración de cobre ([Alonso-González y col., 2009](#)). Otras alternativas surgidas, son los denominados proceso SART<sup>1</sup> y AVR<sup>1</sup>; en el primer caso se emplea sulfuro de sodio como fuente de sulfuro, mientras que el segundo envuelve la adición de ácido con la recuperación del HCN; este proceso, parece haber tenido una aplicación industrial, sin embargo un inconveniente es el hecho de que el Cu no es recuperado para su reventa. En el año 2009, Alonso y Nava realizaron investigaciones para la remoción del cobre por acidificación de la solución y la formación de CuCN<sub>(s)</sub>, la diferencia principal entre esta alternativa y el proceso del AVR es que el HCN formado se

<sup>1</sup> SART: Sulfidización-Acidificación-Reciclamiento-Espesamiento y AVR: Acidificación-Volatilización-Regeneración.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

recupera como iones de cianuro libre, por la alcalinización de la solución después de la separación sólido/líquido, evitando la costosa extracción del gas HCN ([Alonso-González, Nava-Alonso y col., 2009](#)).

Recientemente, la extracción por solventes de oro se ha propuesto como una opción para refinar directamente el oro de aquellos licores ricos en éste, tales como los obtenidos de la lixiviación de los concentrados gravimétricos. Este proceso puede ser apropiado para plantas de oro en lugares remotos en los que pueda haber problemas logísticos relacionados con el refinado. Así mismo puede ser un proceso alternativo en donde altos niveles de cobre y plata están presentes ([Adams, 2003](#)). Los procesos de intercambio iónico son una operación versátil que presenta un alto potencial para procesar efluentes de cianuro de los procesos de extracción de oro. No obstante, el método está limitado por dificultades de desorción y el alto costo de las resinas ([Bachiller y col., 2004](#)).

## METODOLOGÍAS

### Equipo y Materiales

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron grado reactivo de la casa comercial sigma-aldrich. Los equipos utilizados para las diversas caracterizaciones utilizados fueron, un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst 200, espectrómetro de FTIR Perkin Elmer Spectrum 100; las isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> fueron obtenidas a 77 K en un equipo micrometric ASAP-2010.

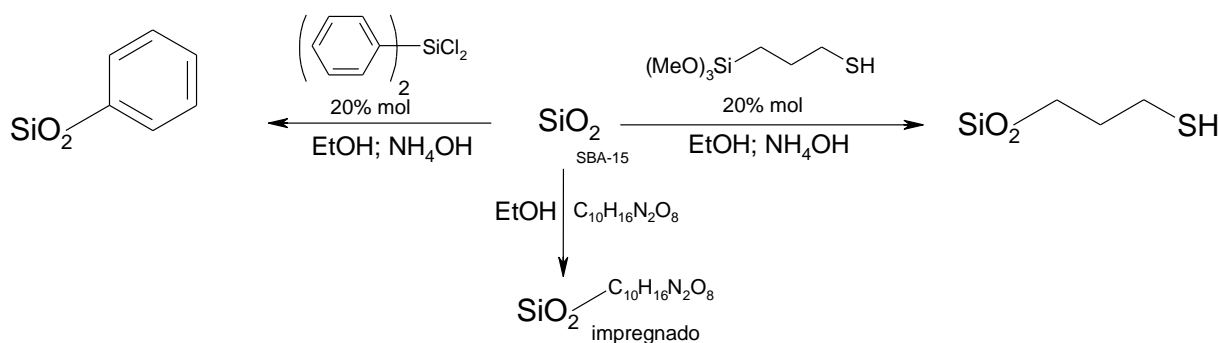
### Síntesis de los Materiales Mesoporosos e Híbridos Mesoporosos

La SBA-15 fue preparada por la metodología propuesta por Zao y Col. utilizando Pluronic P123 (PMav= 5800), EO20-PO170-EO20, como director de la estructura y



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”  
Multidisciplinario  
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México  
ISBN: 978-607-95635

TEOS como precursor de  $\text{SiO}_2$ . La obtención de los materiales híbridos se realizó mediante pos-síntesis mediante la condensación de los Si-OH residuales del material con alquilsilanos  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$  y  $\text{PH}_3\text{SiCl}$  en etanol bajo catálisis básica (esquema I).



**Esquema I.** Ruta sintética para la obtención de los materiales híbridos-mesoporosos.

### Estudios de la adsorción de $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{x-1}$

Los estudios de adsorción del cobre se realizaron siguiendo la concentración de cobre residual en la disolución con respecto al tiempo en bulto y columna.

Se estudiaron concentraciones de cobre de 50-250 ppm; así como una solución rica de cianuración de una mena procedente de la Compañía Minera Peña de Bernal S.A. de C.V. cuya composición fue de 144 ppm Cu , 115 ppm of Ag y Au 8.91 ppm.

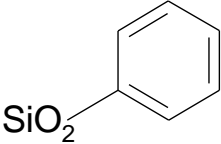
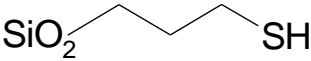
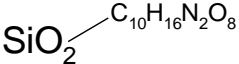
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización por FTIR de los materiales sintetizados se resume en la tabla I. En estos estudios, pueden observarse entre los 3000-2500 y 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , las diversas bandas de las fracciones orgánicas presentes en las matrices de sílice, que confirman la modificación de esta, dichas señales son de una intensidad considerablemente menor a la banda Si-O-Si de la red debido a la baja concentración de la materia orgánica en la matriz. La modificación de las matrices determinada por TGA fue de aproximadamente de un 10-20 %.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”  
Multidisciplinario  
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México  
ISBN: 978-607-95635

**Tabla I.-** Caracterización por FT-IR de los materiales sintetizados

Grupo Funcional	Estructura	Señal $\text{cm}^{-1}$ (Asignación)
SBA-15	$\text{SiO}_2$	$\nu$ Si-O-Si (1067), $\delta$ Si-OH (977), $\delta$ Si-O-Si(791, 449)
Fenilos (Ph)		2932( $\nu$ Ar-H); 1421( $\nu$ C-H); 731-511( $\delta$ C-Caromáticos)
Tiol (SH)		2939( $\nu$ C-H); 2349 ( $\nu$ S-H); 1446( $\delta$ C-H); 580( $\delta$ C-S)
EDTA		2952 ( $\nu$ C-H); 1414 ( $\delta$ C-H)

Los estudios de adsorción y desorción de los materiales mostraron isotermas tipo IV de acuerdo a la IUPAC con lazos de histéresis tipo II, típicos para compuestos mesoporosos, la SBA-15 sintetizada mostro un área superficial de  $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y un diámetro de poro promedio de 3.0 nm, observándose una disminución del área superficial en los materiales modificados del 14.16%, siendo esta el área consumida por el material orgánico funcionalizantes.

Los estudios de adsorción de los complejos de Cu-CN en bulto con la SBA-15 mostraron una adsorción favorable con un factor de reparto ( $R_L$ ) de acuerdo al modelo de Langmiur de 0.306 a 0.087 para concentraciones de cobre de 50 y 250 ppm, con tiempos adsorción al equilibrio bajos de 15 a 140 minutos para la concentración más alta estudiada, se observaron % de adsorción de alrededor del 90 % para las disoluciones de concentración más baja y de alrededor del 50% para la concentración más alta (250 ppm) (tabla II). Se obtuvieron para estos experimentos



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

de acuerdo al modelo de Langmuir un valor de  $Q_0$  de 98.45 mg/g y de  $b$  de 0.042  $dm^3/g$ .

**Tabla II.** Estudios de adsorción de los complejos Cu-CN en bulto

# Prueba	[Cu] (mg/L)	Tiempo (min)	$q_e$ mg Cu/g	% Cu adsorbido
1	50	15	2.487	92.334
2	50	30	2.411	89.675
3	50	45	2.425	90.092
4	50	60	2.482	92.356
5	100	140	7.879	66.417
6	150	140	8.120	62.362
7	200	140	8.148	52.255
8	250	140	7.696	46.731

La tabla III, muestra los estudios de adsorción de los complejos Cu-CN en columna, en donde puede observarse, que en forma similar a los estudios en bulto la adsorción del cobre es favorable tendiente a la irreversibilidad, el valor obtenido para  $Q_0$  fue de 37.60 mg/g y de  $b$  de 0.0122  $dm^3/g$ .

**Tabla III.** Estudios de adsorción de los complejos Cu-CN en columna

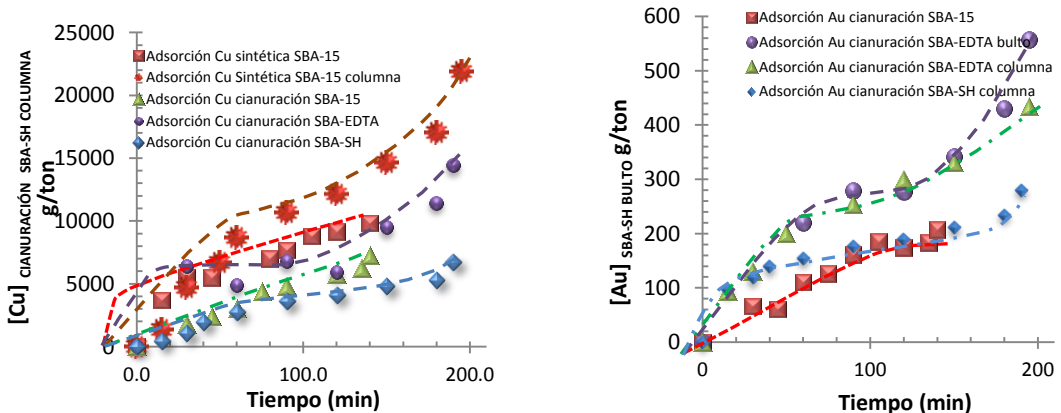
[Cu] <sub>0</sub> mg/L	$q_e$	$C_e$	[Cu] <sub>0Real</sub>	$R_L$	Adsorción
50	36.31	104.6	155	0.345	Favorable
100	21.11	255.45	311	0.208	Favorable
150	11.10	573.04	610	0.118	Favorable
200	33.35	516.90	694	0.106	Favorable
250	34.21	569.24	733	0.1	Favorable

Los estudios de adsorción de cobre en la solución rica de cianuración con la SBA-15 no mostro selectividad alguna en el proceso, observándose una remoción del 52 % del Cu, 54% del Au, 50.4 % de Ag, 57.3% del Fe y 48.1 % del Zn presente en la disolución, debido a estos resultados se consideró el uso de materiales híbridos con grupos terminales tipo quelantes que favorezcan la selectividad del material por el Cu, Fe y Zn. La figura I muestra los estudios de adsorción del Cu, Ag y Au por los



**“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”**  
 Multidisciplinario  
 10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México  
 ISBN: 978-607-95635

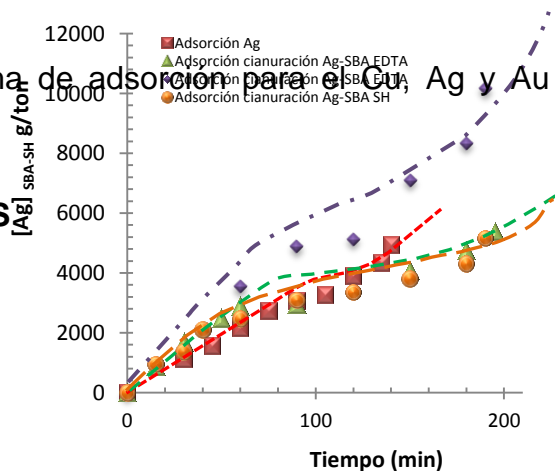
diversos materiales sintetizados, en todos los casos los materiales híbridos muestran una isoterma de adsorción distinta al modelo de Langmiur, tipo monocapa, lo que sugiere que la adsorción de los metales en los materiales modificados se da via policapas, en donde las interacciones adsorbente-sustrato y sustrato-sustrato son importantes, dichas isotermas se asemejan a una isoterma tipo II de acuerdo al



modelo de BET.

**Figura I. Isoterma de adsorción para el Cu, Ag y Au con los diversos materiales sintetizados.**

**CONCLUSIONES**





## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

La síntesis de los materiales propuestos en este trabajo se logró mediante una metodología de síntesis simple. La obtención de los materiales híbridos propuestos se desarrolló mediante pos síntesis bajo catálisis básica; la caracterización por FTIR de los materiales demuestra la modificación covalente de la SBA-15 con los grupos orgánicos funcionales (-SH, -Ph, EDTA), en una baja proporción.

El proceso de adsorción de los complejos de Cu-CN, en la SBA-15, es un proceso favorable tendiente a la irreversibilidad, a medida que la concentración inicial del cobre aumenta. Este proceso puede realizarse en bulto y columna con porcentajes de adsorción de cobre en bulto desde el 92-50 %. La adsorción del cobre en estos sistemas se ajusta al modelo de Langmiur con valores de  $Q_0$  de 98.45 y 37.6 mg Cu/g para los sistemas en bulto y columna respectivamente.

Los estudios de las pruebas de adsorción del cobre en la solución rica de cianuración, mostro un poco selectividad del material, adsorbiendo prácticamente el 50% de la composición de cada ión metálico en la disolución (Fe, Cu, Zn, Au y Ag), esta característica demuestra la alta capacidad adsorbente de estos materiales. Con la finalidad de mejorar la selectividad del material se estudió la capacidad de adsorción de materiales híbridos modificados con grupos -SH, EDTA y Ph terminales, en los primeros dos casos se observó que el material no sigue un modelo de adsorción simple como es el caso del modelo de Langmiur (monocapa); este proceso se observa sigue una isoterma de adsorción tipo II de acuerdo al modelo de BET; lo que implica una fuerte contribución de la interacción de los iones metálicos con el material y entre estos.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores y el CAEF de Metalurgia y Materiales desean agradecer a la **SEP**, Programa de Mejoramiento del Profesorado, IDCA 7168 con clave UGTO-CA-116, el



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

apoyo otorgado para la realización de este proyecto. Asimismo agradecen a la Dra. Fabiola C. Nava Alonso, profesora e investigadora del CINVESTAV, Unidad Saltillo, por sus aportaciones en el curso del trabajo.

### BIBLIOGRAFÍA

Adams, M. D. (2003). "On-site gold refining of cyanide liquors by solvent extraction." Minerals Engineering **16**(4), pág: 369-373.

Alonso-González, O., F. Nava-Alonso, y col. (2009). "Copper removal from cyanide solutions by acidification." Minerals Engineering **22**(4), pág: 324-329.

Bachiller, D., M. Torre, y col. (2004). "Cyanide recovery by ion exchange from gold ore waste effluents containing copper." Minerals Engineering **17**(6), pág: 767-774.

Botz, M. and S. Acar (2007). Copper precipitation and cyanide recovery pilot testing for the Newmont Yanacocha project. SME Annual Meeting, Denver, Co. USA, SME.

Coltrianari, E. L. (1987). Method for recovery of cyanide from waste streams. U. S. Patent. USA. **4,708,804**.

Childers, E. y. N. E. W. (1962). Process for extracting cyanides. U. S. Patent. USA. **3,056,648**.

Davis, M. R., K. C. Sole, y col. (1999). Recovery of Cu and CN<sup>-</sup> by SX from solutions produced in leaching of Cu/Au ores. Randol 1999.

Dreisinger, D., B. Wassink, J. Lu, F. Kock, J. Ji, P. West-Sells y R. Dunne. (2001). Solvent extraction recovery of copper cyanide from spent gold mill effluents. . TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). Warrendale, Pensilvania, USA., C. Young, pág.: 347-360.

Dreisinger, D., J. Ji y B. Wassink. (1995). The solvent extraction and electrowinning recovery of copper and cyanide using XI 7950 extractant and membrane cell electrolysis. Randol Gold Forum - Perth '95. Denver, Colorado, USA, pág.: 239-244.

Fleming, C. A., W. G. Grot y J. A. Thorpe (1995). Hydrometallurgical extraction process. U. S. Patent. USA. **5,411,575**.

Milosavljevic, E. B., L. R. Solujic, y col. (2004). Use of organo-sulfur reagents for recovery and recycle of silver, copper, zinc and cyanide from precious metals cyanidation effluents. SME Annual Meeting, Denver, Colorado, USA, SME.

Riveros, P. A., D. Koren, y col. (1998). "Cyanide recovery from a gold mill barren solution containing high levels of copper." CIM Bulletin **91**(1025), pág.: 73-81.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

Riveros, P. A., V. M. McNamara, y col. (1998). Cyanide recovery from a gold mill barren solution containing high levels of copper. 30th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, Ottawa, Ontario, Canada, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.

Riveros, P. A., R. Molnar, y col. (1996). "Treatment of a high-cyanide waste solution for cyanide and metal recovery." CIM Bulletin **89**(998), pág.: 153-156.

Taylor, P. R. (1983). Copper and iron impurities in the cyanide leaching of gold. Hydrometallurgy of copper, its byproducts and rarer metals., SME: 85-94.

Thorpe, J. A. y. C. A. F. (2005). Process for recovering cyanide from copper-containing feed material. U. S. Patent. USA. **6,919,030 B2**.

Xie, F. and D. Dreisinger (2009). "Studies on solvent extraction of copper and cyanide from waste cyanide solution." Journal of Hazardous Materials **169**(1-3), pág: 333-338.

Xie, F. and D. B. Dreisinger (2010). "Copper solvent extraction from alkaline cyanide solution with guanidine extractant LIX 7950." Transactions of Nonferrous Metals Society of China **20**(6), pág.: 1136-1140.

Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. (1998). "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores" **Science**, 279, pág. 548-552