

IPICYT

***Instituto Potosino de Investigación Científica y
Tecnológica A.C.***

Posgrado en Ciencias Ambientales

**“Carbón activado de carácter básico para
recuperar oro de lixiviados cianurados”**

Tesis que presenta:

José Angel Gasca Torres

Para obtener el grado de:

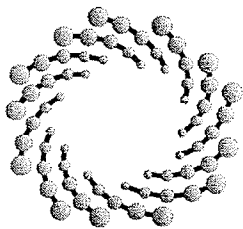
Maestro en Ciencias Aplicadas

En la opción de:

Ciencias Ambientales

Dirigido por:

Dr. José René Rangel Méndez



IPICYT

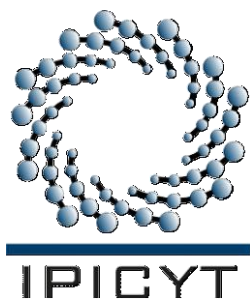
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Carbón activado de carácter básico para recuperar oro de lixiviados cianurados**" presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Ambientales fue elaborada por **José Ángel Gasca Torres** y aprobada el **once de marzo del dos mil dieciséis** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José René Rangel Méndez
Director de la tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruíz
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Roberto Briones Gallardo
Miembro del Comité Tutorial



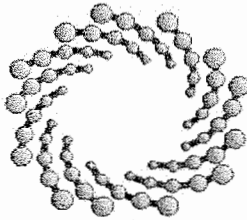
Créditos Institucionales

Esta tesis fue realizada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la supervisión del Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-366351) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

El desarrollo del trabajo fue financiado por el Proyecto “Fondo Regional Para El Desarrollo Científico y Tecnológico” (FORDECYT). Además el autor del presente trabajo recibió recursos financieros por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., para la divulgación de resultados parciales derivados de esta investigación en un congreso nacional.

Parte de esta investigación recibió el apoyo técnico del Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA).



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 031 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 11 días del mes de marzo del año 2016, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Presidente	IPICYT
Dr. Roberto Briones Gallardo	Secretario	UASLP
Dr. José René Rangel Méndez	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó el C.

José Angel Gasca Torres

sobre la Tesis intitulada:

Carbón activado de carácter básico para recuperar oro de lixiviados cianurados

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José René Rangel Méndez

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 11 días del mes de marzo de 2016.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



DEDICATORIA

“We’re born alone, we live alone, we die alone. Only through our love and friendship can we create the illusion for the moment that we’re not alone”

Orson Welles

En el presente trabajo se plasma quizás solo una parte de todo lo que he aprendido a lo largo de mi carrera estudiantil y mis estudios de posgrado. Esto que hoy llega a su culminación refleja el empeño, esfuerzo y dedicación puesto en la realización del trabajo.

Para poder lograr realizar este trabajo he requerido de fe, confianza en mí mismo, paciencia, empeño, dedicación, determinación, apoyo y sobre todo de mucho esfuerzo. Esto que logro significa mucho para mí, por lo que va dedicado íntegramente a las personas que más significan en mi vida, mi Familia, a ellos va especialmente dedicado.

Gracias por tanto apoyo incondicional, consejos, amor y dicha que me han brindado a lo largo de mi vida, estoy eternamente agradecido y bendecido por tenerlos a ustedes como Familia....los estimo y quiero demasiado.

José Angel, Rosalinda y Angela

Agradecimientos

A Mariana Peña Martínez

Primeramente quisiera dedicar esto a una persona en particular e importante a lo largo de la realización de este trabajo, Mariana Peña Martínez. Gracias por los buenos momentos junto a ti, las alegrías que pasamos y sobre todo por el apoyo así como la confianza que pusiste en mí, mi más sincero agradecimiento, respeto y por encima de todo tu cariño.

Grupo de Adsorción

Agradezco a todos los compañeros que dentro y fuera del aula recibí su apoyo y ayuda durante la realización de este trabajo (Héctor, Eduardo, Carlos, Esmeralda, Alejandra, José Luis y Aurora). Con mención especial a Víctor, gracias primero por tu amistad, así como el apoyo que me brindaste durante los dos años de estancia en el Instituto como también durante el trabajo y por los buenos momentos vividos.

Personal Técnico

Doy gracias al personal técnico de la División de Ciencias Ambientales del Instituto: M.C. Dulce I. Partida Gutiérrez, M.C. Elisabeth Cortés Cedillo, Dra. María Angélica Aguilar Aguilar, M.C. Guillermo Vidriales Escobar y M.C. Juan Pablo Rodas Ortíz. Agradezco las facilidades brindadas durante la realización de este trabajo. Asimismo la ayuda de la Ing. Ma. del Carmen Rocha del Laboratorio LANBAMA por su comprensión y apoyo.

Asesores

Al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruíz (IPICYT) así como al Dr. Roberto Briones Gallardo (Instituto de Metalurgia - UASLP) por el apoyo brindado a lo largo de la realización de este trabajo, por su experiencia y sobre todo el conocimiento compartido.

Finalmente y con mérito especial, agradezco al Dr. José René Rangel Méndez (IPICYT) en primera instancia por haberme brindado la oportunidad de trabajar dentro de su grupo de investigación, asimismo su apoyo, confianza, enseñanzas y paciencia a lo largo de la realización de este trabajo.

Índice

	Página
Constancia de aprobación de la tesis	i
Créditos institucionales	ii
Acta de examen	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Resumen	xiv
Abstract	xv

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Oro	1
1.2. Propiedades químicas del oro	2
1.3. La minería en México	3
1.3.1. Minería en San Luis Potosí	4

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

2.1. Hidrometalurgia del oro	7
2.1.1. Lixiviación con cloro	9
2.1.2. Lixiviación con bromo	9
2.1.3. Lixiviación con yodo	10
2.1.4. Lixiviación con tiosulfato	10
2.1.5. Lixiviación con tiourea	11
2.1.6. Lixiviación con cianuro	11
2.2. Recuperación de oro	12
2.2.1. Adsorción con carbón activado	13
2.3. Definición de adsorción	15
2.3.1. Equilibrio en adsorción	15

2.3.1.1. Modelo de Langmuir	16
2.3.1.2. Modelo de Freundlich	16
2.3.2. Cinética de adsorción	17
2.3.2.1. Modelos empíricos	17
2.3.2.2. Modelos difusionales	18
2.4. Materiales adsorbentes	18
2.4.1. Carbón activado	19
2.4.2. Características del carbón activado	21
2.4.2.1. Propiedades físicas	21
2.4.2.2. Propiedades químicas	23
2.5. Modificación del carbón activado	27
2.5.1. Modificación física / química de CA	30
2.5.2. Modificación de CA para la adsorción de complejos de oro	32
2.6. Mecanismos de adsorción de oro sobre carbón activado	33
2.6.1. Modelo Ion Par	33
2.6.2. Adsorción como $M^{n+} [Au(CN)_2]_{n+}$ seguido de reducción parcial	34
2.6.3. Adsorción como $[Au(CN)_2]^-$ seguido de una degradación parcial a AuCN	34
2.6.4. Adsorción sobre lámina gráfica	35

CAPÍTULO 3

Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1. Justificación	36
3.2. Motivación del estudio	37
3.3. Hipótesis	37
3.4. Objetivo general	37
3.5. Objetivos específicos	37

CAPÍTULO 4

Materiales y Métodos

4.1. Materiales y reactivos	39
4.2. Caracterización fisicoquímica de carbones activados	40
4.2.1. Determinación de área específica y distribución de tamaño de poros	40
4.2.2. Determinación del punto de carga cero	40
4.2.3. Química superficial de carbones activados	40
4.3. Modificación de carbón activado	41
4.3.1. Tratamiento químico	41
4.3.2. Tratamiento térmico	41
4.4. Medios de estudio	42
4.4.1. Puntos de comparación	42
4.4.2. Isotermas de adsorción	42
4.4.3. Cinéticas de adsorción	43

CAPÍTULO 5

Resultados y Discusión

5.1. Caracterización de carbones activados	44
5.1.1. Caracterización física de CA	44
5.1.2. Caracterización química de CA	47
5.2. Punto de adsorción	50
5.3. Cinéticas de adsorción	53
5.4. Isotermas de adsorción	56
5.5. Modificación química carbón activado	61
5.5.1. Caracterización física de CA modificado químicamente	62
5.5.2. Caracterización química de CA modificado químicamente	66
5.6. Modificación térmica carbón activado	69
5.6.1. Caracterización física de CA modificado térmicamente	70
5.6.2. Caracterización química de CA modificado térmicamente	71
5.7. Adsorción de oro sobre carbones activados modificados	74
5.8. Cinética de adsorción de oro sobre CA modificados	79

CAPÍTULO 6

Conclusiones y Perspectivas

Conclusiones	81
Perspectivas	82
Bibliografía	83
Anexo I	92
Anexo II	92

Lista de Tablas

Capítulo 1		
Tabla 1.1	Producción Minero-Metalúrgica en México	3
Capítulo 2		
Tabla 2.1	Formación de complejos con cianuro	8
Tabla 2.2	Condiciones de lixiviación usadas en la lixiviación de oro con haluros	8
Tabla 2.3	Constantes de estabilidad de complejos de oro	10
Tabla 2.4	Precusores empleados en la elaboración de carbón activado	19
Tabla 2.5	Ventajas y desventajas de las distintas técnicas de modificación	29
Tabla 2.6	Técnicas de modificación sobre características físicas en CA para la remoción de especies químicas	31
Capítulo 4		
Tabla 4.1	Carbones Activados granulares a partir de distintos precursores	39
Capítulo 5		
Tabla 5.1	Características físicas de carbones activados mediante fisisorción de N ₂	44
Tabla 5.2	Análisis de área externa y de microporo para carbones activados	46
Tabla 5.3	Análisis elemental de muestras de carbón activado de distintos precursores	47
Tabla 5.4	Identificación de grupos funcionales presentes en los distintos CA	48
Tabla 5.5	Parámetros de ajuste de modelos para las isothermas de adsorción de oro en medio ajustado con cal (CaO) comercial y diferente pH	60
Tabla 5.6	Parámetros de ajuste de modelos para las isothermas de adsorción de oro en medio ajustado con NaOH y diferente pH	60
Tabla 5.7	Características físicas del carbón F400 modificado químicamente	62
Tabla 5.8	Análisis comparativo de área en microporo, mesoporo y macroporo para CA modificados químicamente y F400	65
Tabla 5.9	Valores de pKa correspondientes a los CA modificados químicamente	67
Tabla 5.10	Características físicas de carbón térmicamente modificado mediante fisisorción de N ₂	70
Tabla 5.11	Comparativa de características físicas y químicas para CA	76

Lista de Figuras

Capítulo 1		
Figura 1.1.	Principales minas en operación en el estado de San Luis Potosí	4
Capítulo 2		
Figura 2.1.	Estructura hexagonal de grafito (a) Representación esquemática de la estructura de carbón activado (b)	20
Figura 2.2.	Materiales precursores empleados en la producción de carbón activado: A) Lignito; B) Turba; C) Antracita; D) Carbón Mineral; E) Coque de Petróleo; F) Bagazo de Agave	20
Figura 2.3.	Esquema ilustrativo referente al tamaño de poros en una carbón activado. En azul y verde se hace referencia a moléculas de adsorbato adsorbidas sobre el material	22
Figura 2.4.	Representación esquemática de los grupos funcionales que pueden ser encontrados en Carbones Activados	24
Figura 2.5.	Esquema simplificado de algunos grupos de carácter ácido en CA: a) Carboxílico; b) Quinona; c) Hidroxilo; d) Carbonilo; e) Carboxílico Anhídrido; f) Lactónico	24
Figura 2.6.	Esquema de posibles grupos funcionales de carácter básico en CA a) Pirona b) y b.1) Cromeno	25
Figura 2.7.	Equilibrio ácido-base de grupos superficiales y la generación de cargas eléctricas negativas en la superficie del CA: a) Grupo Hidroxilo; b) Grupo Carboxilo	26
Figura 2.8.	Equilibrio ácido-base de grupos superficiales y la generación de cargas eléctricas positivas sobre la superficie del CA: a) Grupo Nitrogenado; b) Grupo Pirona; c) Grupo Cromeno	27
Figura 2.9.	Esquema representativo del mecanismo de adsorción de oro sobre CA propuesto por Tsuchida & Muir (1986)	34
Figura 2.10.	Mecanismo ($C - [Au(CN)_2]^-$) propuesto por Jones et al., (1988) para la adsorción de complejos de oro	35
Capítulo 3		
Figura 3.1.	Proceso de extracción de oro mediante lixiviación con cianuro de sodio (NaCN) 1.- Pila de lixiviación; 2.- Solución lixivante (NaCN); 3.- Licor de lixiviado; 4.- Proceso en Planta	36
Capítulo 5		
Figura 5.1.	Distribución de tamaño de poros de carbones activados provenientes de distintos precursores	45
Figura 5.2.	Distribución de grupos funcionales ácidos con respecto de su pKa en CA	48
Figura 5.3.	Análisis de la distribución de carga para los cuatro distintos CA PCC: 1) F400 – 9.44; 2) Madera – 10.51; 3) Coco – 10.15; Carboro – 10.28	49

Figura 5.4.	Capacidad de adsorción en distintos CA: ajuste de pH 11 mediante Cal, [Au] = 4.95 mg/L ; [NaCN] = 100 mg/L	50
Figura 5.5.	Capacidad de adsorción en distintos CA: ajuste de pH 11 mediante NaOH, [Au] = 4.92 mg/L ; [NaCN] = 100 mg/L	51
Figura 5.6.	Cinética de adsorción de oro (Au(CN) ₂ ⁻) en agua desionizada: C _o ≈ 10 µg/L; 25 °C ; 110 – 120 rpm; partícula PAC (0.25 x 0.09 mm); pH = 11; [NaCN] = 100 mg/L	54
Figura 5.7.	Cinética de adsorción de oro (Au(CN) ₂ ⁻) en agua desionizada: C _o ≈ 10 µg/L; 25 °C ; 110 – 120 rpm; partícula GAC (1.68 x 0.5 mm); pH = 11; [NaCN] = 100 mg/L	54
Figura 5.8.	Esquema ilustrativo de la caída de concentración de oro con respecto al tiempo, considerando una rápida adsorción en sitios accesibles y difusión intraparticular	56
Figura 5.9.	Isoterma de adsorción de oro sobre CA F400. C _o = 10 – 500 µg/L. Ajuste de pH mediante cal (CaO) comercial ; [NaCN] = 100 mg/L ; Línea roja representa el ajuste de datos experimentales al modelo de Langmuir	57
Figura 5.10.	Isoterma de adsorción de oro sobre CA F400. C _o = 10 – 500 µg/L. Ajuste de pH mediante NaOH ; [NaCN] = 100 mg/L ; Línea roja representa el ajuste de datos experimentales al modelo de Langmuir	58
Figura 5.11.	Distribución de tamaño de poro de CA modificados químicamente con respecto al Volumen Incremental a) y al Volumen Acumulado b)	63
Figura 5.12	Configuración esquemática propuesta para el anclaje de surfactantes de amonio cuaternario en carbón activado	64
Figura 5.13.	Representación 3D de la molécula Cloruro (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio empleada en la modificación de CA	65
Figura 5.14.	Valores de pKa para los CA modificados químicamente	66
Figura 5.15.	Análisis de la distribución de carga para los cuatro distintos CA PCC: 1) F400 – 9.44 2) 206 mM – 9.33 3) 103 mM – 10.02 4) 10.4 mM – 9.93 5) 3.42 mM – 10.84	68
Figura 5.16.	Distribución de tamaño de poro de CA modificado térmicamente con respecto del Volumen Incremental a) y Volumen Acumulado b)	71
Figura 5.17.	Distribución de grupos funcionales de acuerdo a su pKa en titulaciones potenciométricas empleando NaOH.	73
Figura 5.18.	Análisis de la distribución de carga para CMT (PPC = 9.75) F400 (PCC = 9.44)	74
Figura 5.19.	Capacidad de adsorción para CA modificados; ajuste de pH mediante NaOH ; pH 11 ; [Au] = 4.97 mg/L ; [NaCN] = 100 mg/L	75
Figura 5.20.	Capacidad de adsorción para CA modificados; ajuste de pH mediante cal (CaO) ; pH 11 ; [Au] = 4.88 mg/L ; [NaCN] = 100 mg/L	75
Figura 5.21.	Capacidad de adsorción de oro en CA modificados con respecto del área. Ajuste de pH mediante cal (CaO) comercial	77

Figura 5.22.	Capacidad de adsorción de oro en CA modificados con respecto del área. Ajuste de pH mediante NaOH.	77
Figura 5.23.	Comparativa en la distribución de carga para materiales CMQ, CMT y F400	78
Figura 5.24.	Cinética de adsorción de oro $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$ en un medio ajustado con NaOH; $C_o = 20 \mu\text{g/L}$; 25°C , 110 – 120 rev/min, GAC (1.68 x 0.5 mm), pH = 11; $[\text{NaCN}] = 100 \text{ mg/L}$	79

Resumen

Carbón activado de carácter básico para recuperar oro de lixiviados cianurados

Una de las actividades que ha sido etiquetada como altamente riesgosa, perjudicial y causante de diversos impactos al medio ambiente es la minería, usualmente conocida como la actividad enfocada en la extracción selectiva de minerales así como de otros materiales de los cuales se obtiene un beneficio económico. Hoy en día, una problemática que afronta la industria minera es la recuperación de oro de soluciones con concentraciones diluidas ($\mu\text{g/L}$) del mismo. Esto derivado del lavado de las PAD (Pila de Lixiviación), en lo que se conoce como actividades de cierre de mina. El estudio de la recuperación de oro mediante el proceso de adsorción, en específico con carbón activado (CA) ha sido ampliamente estudiado, sin embargo, hasta la fecha son escasos los estudios de adsorción de oro en soluciones diluidas que contienen menos de $20 \mu\text{g/L}$. En el presente estudio se evaluó el uso de CA de carácter básico para recuperar oro de soluciones con concentraciones diluidas ($\mu\text{g/L}$) del metal. Los resultados de caracterización física demostraron la heterogeneidad de cuatro CA: Se obtuvieron dos materiales altamente microporosos, y el CA F400 reportó la mayor área específica ($> 900 \text{ m}^2/\text{g}$). Se determinó la presencia de grupos funcionales del tipo carboxilo, lactona, y fenol para los cuatro adsorbentes. De los cuatro CA el que mayor capacidad de adsorción mostró fue el F400, donde en estudios posteriores se compara con CA modificados térmica y químicamente. Además, las cinéticas de adsorción del F400 mostraron que se alcanza el equilibrio de adsorción en 24 h para un tamaño de partícula de $1.68 \times 0.5 \text{ mm}$ y en 4 h para un tamaño fino ($0.25 \times 0.09 \text{ mm}$). El efecto de pH inicial en solución no mostró tendencia clara en cuanto a la capacidad de adsorción, sin embargo las mayores capacidades se lograron en un medio ajustado con cal (CaO) grado comercial. La modificación química realizada al material F400 (CMQ) exhibió un aumento en su punto de carga cero (PCC), al pasar de 9.44 a 10.84, sin embargo la capacidad de adsorción fue muy similar con respecto del material pristino. Por otro lado la modificación térmica realizada al F400 (CMT) aumentó ligeramente su PCC al registrar un valor de 9.75. Al comparar el F400 con los CA modificados, las mayores capacidades de adsorción de oro fueron para el CMT en un medio ajustado con NaOH . Finalmente las cinéticas de adsorción de oro de los materiales modificados mostraron que el tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción es de 24 h.

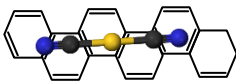
Palabras Clave: adsorción, carbón activado (CA), complejos cianurados de oro, modificación.

Abstract

Basic character activated carbon for gold recovery from cyanide leachate

One of the activities that has been labeled as highly risky, harmful and responsible for several environmental impacts is mining, which is usually known as the activity focused on the selective extraction of minerals and other materials from which an economic benefit is obtained. Nowadays, a problem facing the mining industry lies in the recovery of gold from dilute solutions of the same concentrations. This is derived from the washing of the PAD, in what is known as mine closure activities. The study of gold recovery by the adsorption process, specifically with activated carbon (AC) has been extensively studied, however only a few studies have dealt with gold adsorption on diluted solutions containing less than 20 µg/L. In the present study the application of a basic AC to recover gold from diluted solutions (µg/L) was investigated. The results of physical characterization showed four heterogeneous AC: obtaining two highly microporous materials and the AC F400 reporting the highest surface area ($> 900 \text{ m}^2/\text{g}$). The presence of functional groups such as carboxyl, lactone, phenol was determined for the four adsorbents. Out of the four AC the F400 showed the higher adsorption capacity, which in further studies is compared with activated carbon chemically and thermally modified. Furthermore adsorption kinetics of the F400 showed that the equilibrium was reached within 24 h for a particle size of 1.68 x 0.5 mm and 4 h for a fine size (0.25 x 0.09 mm). The effect of initial pH in solution showed no clear trend in the adsorption capacity, yet the largest capacities were achieved in a medium adjusted with commercial grade lime (CaO). Chemical modification made to the material F400 (CMQ) exhibited an increase in its point of zero charge (pH_{PZC}), from 9.44 to 10.84, however the adsorption capacity was similar respect to the pristine material. On the other hand the thermal modification to the F400 (CMT) slightly increased its pH_{PZC} to a register value of 9.75. Comparing the F400 with the modified AC, the largest gold adsorption capacities were recorded for the CMT in a medium adjusted with NaOH. Finally the gold adsorption kinetics of the modified materials showed that the time to reach the equilibrium is of 24 h.

Keywords: adsorption, activated carbon(AC), gold complex, modification



Capítulo 1

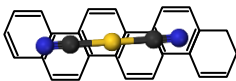
La constante búsqueda en vías de poder satisfacer las necesidades que la población demanda ha sido asociada específicamente con las sociedades desarrolladas, lo que ha derivado en una explotación desmedida de los recursos naturales así como la generación de residuos a gran escala. Este descontrol desmedido sobre los recursos naturales ha orillado a que se busquen nuevas alternativas y mejoras en la aplicación de la tecnología. Como consecuencia del acto desmedido en la explotación de los recursos naturales, se han suscitado diversos actos que afectan al medio ambiente, en específico los accidentes causados por los humanos que tienen impacto directo en el medio ambiente. Una de las actividades que ha sido etiquetada como altamente riesgosa, perjudicial y causante de diversos impactos al medio ambiente es la minería.

1.1. Oro

La evidencia en el uso de oro data de tiempos muy antiguos, incluso antes del 3400 A.C ^[1,2] sin embargo, durante las últimas cuatro décadas considerables cantidades de oro han sido utilizadas por las industrias electrónicas y eléctricas, debido a su excelente conductividad eléctrica, baja resistencia eléctrica de contacto para la inserción de conexiones y resistencia a la corrosión ^[3].

El oro es el metal más noble en la naturaleza, de color amarillo suave, presenta la más alta ductilidad y maleabilidad. Es el único metal que no es atacado en agua o aire ya sea por oxígeno o sulfuro y debido a su durabilidad bajo condiciones altamente corrosivas ha guiado su amplio uso en la acuñación y joyería a lo largo del tiempo. Se presenta principalmente como metal nativo (estado metálico), siendo los únicos compuestos en la naturaleza las especies telurio (AuTe_2) y estibina (AuSb_2).

El oro, junto con la plata (Ag) y cobre (Cu), está ubicado dentro de la serie química de los metales de transición y pertenece al grupo IB de la tabla periódica. Sus principales estados de oxidación son +1 (auroso) y +3 (áurico). El oro es soluble

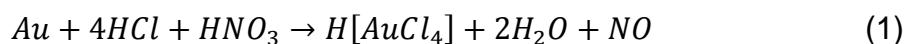


en soluciones de cianuro y agua regia, formando compuestos de coordinación con los iones del agua, por ejemplo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$ y $[\text{AuCl}_4]^-$. El único isótopo natural de oro es ^{197}Au , sin embargo, 19 isótopos – que van desde ^{185}Au hasta el ^{203}Au – han sido producidos de manera artificial ^[4].

La creciente demanda de oro, hace que su recuperación sea fundamental, aunque el costo de su recuperación debe ser mucho menor al del metal ^[5]. Debido a su alto valor comercial, el oro no es solamente extraído o recuperado a partir de minerales de mena, este también ha sido recuperado de residuos que contengan oro, como pueden ser residuos electrónicos, partes eléctricas, joyería, materiales ortopédicos, catalizadores usados, entre muchos otros desechos que puedan contener este metal precioso.

1.2. Propiedades químicas del oro

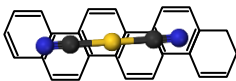
El oro puede ser disuelto en ácido clorhídrico en presencia de oxidantes tales como ácido nítrico, oxígeno, iones cúpricos o ferrosos y dióxido de manganeso disuelven el oro. La combinación de ácido nítrico y clorhídrico (agua regia) ataca de manera vigorosa el oro ^[4] tal y como se muestra a continuación:



La disolución de oro se lleva a cabo (reacción. 1) en soluciones acuosas con la presencia de agentes oxidantes y un ligante para el oro. Dentro de la extracción de oro a partir de sus minerales la principal reacción de disolución del mismo es también conocida como la reacción de Elsner (reacción 2) la cual se lleva a cabo disolviendo el metal en cianuro y teniendo al oxígeno como agente oxidante.



Los compuestos de coordinación de oro, generalmente lo contienen en sus estados de oxidación (I) y (III), aunque también es posible que se presente a los estados (II) y (IV). Entre los compuestos de coordinación de Au (I) se encuentra el aurocianuro $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, el cual es más estable que los complejos de cobre o plata que comúnmente son encontrados en las soluciones cianuradas derivadas de la extracción de oro, debido a su alta constante de estabilidad (2×10^{38}). Es de notar que otros compuestos de coordinación de interés en la extracción de oro son los iones complejos $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^+$. El estado III (áurico) es considerado el estado de oxidación más importante, el complejo aurocianuro $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ al igual que su homólogo aurocianuro, es extremadamente estable (1 x



10^{56}). Algunos ejemplos de otros complejos de oro III son $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ y $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ ^[4].

1.3. La minería en México

Actualmente, la actividad minera ha sido un tema de discusión muy controversial alrededor del mundo, considerándose como una actividad altamente riesgosa y perjudicial para el medio ambiente. Hoy en día, las implicaciones que tiene la minería hacia la salud humana, el impacto ambiental y las repercusiones en la sociedad continúan siendo tema de debate, sin embargo, pocos se dan cuenta de la aportación que brinda la minería al sector económico y social.

En México, los antecedentes se remontan desde tiempos prehispánicos y coloniales. Dentro de este tiempo se resaltan tres grandes momentos: el porfiriato, el movimiento revolucionario y la crisis de 1929, no fue sino hasta los dos últimos años del siglo XIX y XX que se registró el apogeo de la minería. Para 1929 la minería continuaba siendo una de las industrias más importantes del país, a tal grado que generaba el 10% del PIB, constituía la principal industria exportadora y representaba la tercera parte de la carga de los ferrocarriles ^[6].

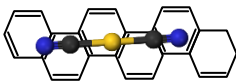
La minería es una de las principales actividades económicas industriales en el país. Durante el 2012, esta industria generó divisas por 22 mil 511 millones de dólares aproximadamente. De esta manera, el sector minero se posicionó como el cuarto rubro con mayor aporte al producto interno bruto del país, solo por debajo de los sectores automotriz, electrónico y petróleo ^[7].

Los principales metales producidos actualmente en México se muestran en la Tabla 1.1 ^[8]

Tabla 1.1 – Producción Minero-Metalúrgico en México

Metal	Producción (ton/mes)
Zinc	40,350
Cobre	37,861
Plomo	17,886
Plata	377
Oro	8

La minería del oro, en particular, aunque produce un volumen relativamente pequeño, representa el 26.6% del valor total de producción en el sector ^[8]. La participación de México en la producción minera mundial en el 2012 fue la



siguiente: Plata 1° (17.71%), Oro 11° (3.22%), Zinc 7° (4.85%), Cobre 10° (2.94%) y Plomo 4° (4.71%) [7].

1.3.1. Minería en San Luis Potosí

En lo que respecta al estado de San Luis Potosí, dentro del mismo se encuentran ubicadas catorce regiones mineras, de las cuales 5 distritos mineros son los que destacan por su actividad: Cerro de San Pedro, Las Cuevas, Villa de la Paz, Charcas y Salinas de Hidalgo. Las principales minas en operación de minerales metálicos se encuentran ubicadas en los municipios de Cerro de San Pedro, Charcas, Villa de la Paz, Santo Domingo, Real de Catorce y Salinas de Hidalgo (Figura 1.1).

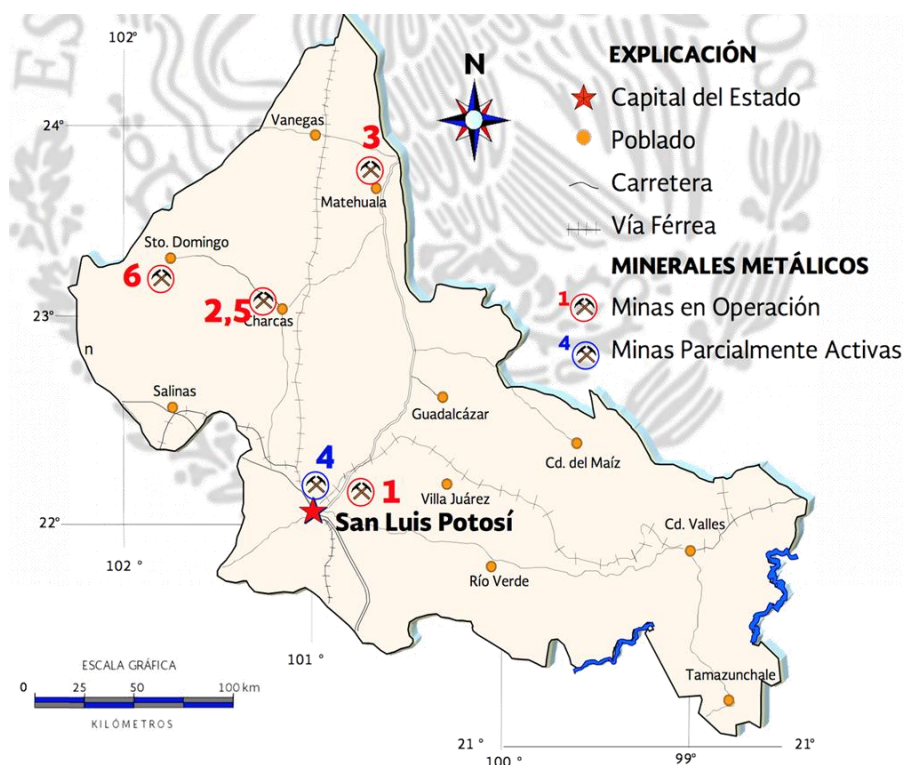
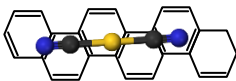


Figura 1.1. Principales minas en operación para el estado de San Luis Potosí [9]

El estado se encuentra posicionado a nivel nacional con el sexto lugar en la producción de oro (5,357 kg) y plata (174, 716 kg) [10]. Para el caso específico del oro, los principales centros mineros productores en el estado, Cerro de San Pedro y Villa de la Paz, representaron el 5.21% de participación en la producción de este metal a nivel nacional.

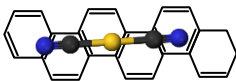


Como se ha observado, en México sin lugar a dudas la minería es una de las actividades económicas de mayor importancia, incluso comparado en relevancia con el sector automotriz. Su importancia radica en el grupo de beneficios que derivan de esta actividad, como los son la generación de empleos así como de divisas, oportunidad de inversión, desarrollo cultural entre otros. Sin embargo no se puede dejar a un lado el impacto hacia el medio ambiente que las actividades mineras causan. Podrían enumerarse algunos impactos como son la modificación de la calidad del aire, alteración de la capa superficial de suelo, alteración de hábitats, desplazamiento de especies animales y vegetales; pero quizás el aspecto que mayor relevancia toma hacia la opinión pública y científica es el uso de cianuro (CN^-) como agente lixivante en el proceso de extracción de oro.

Durante mucho tiempo el CN^- ha sido empleado como agente lixivante para la extracción de oro del mineral de bajo grado mediante la conversión del metal en un compuesto de coordinación soluble en agua. El proceso de cianuración o lixiviación emerge a partir del descubrimiento de que soluciones diluidas de CN^- disuelven metales a partir del mineral ^[11, 12]. Por ende, la lixiviación es punto clave dentro del proceso de extracción del oro. Una vez que se lleva a cabo el proceso de lixiviación, el licor obtenido es enviado directo al proceso en planta para su posterior recuperación. No obstante, hoy en día la industria minera enfrenta la problemática de poder recuperar oro a partir de soluciones con concentraciones diluidas del mismo. Esta situación surge a partir del lavado de las pilas de lixiviación (PAD), el cual se realiza una vez terminada la vida útil tanto de la mina como del PAD.

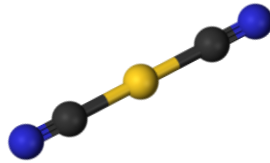
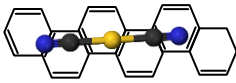
Para entrar en contexto, la industria minera como cualquier otra industria se encuentra sujeta a regulaciones ambientales. En México, la actividad minera se rige principalmente por la Ley Minera y su Reglamento. Sin embargo en lo que respecta al término de operaciones (vida útil) del proceso minero, dicha actividad se conduce mediante la Norma Oficial Mexicana (NOM-155-SEMARNAT-2007)^[13], la cual establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata. De acuerdo con esta NOM, una vez que el PAD haya llegado a su vida útil se deben de implementar las medidas necesarias para prevenir la erosión hídrica y eólica así como garantizar la estabilidad física del patio. Por ende, antes de realizar las actividades pertinentes en acuerdo a la NOM en la práctica el PAD es lavado con la finalidad de poder recuperar concentraciones de oro remanentes.

Derivado de esta problemática y aunado a que la recuperación de oro no es factible mediante cementación con zinc, es que se han buscado alternativas para



obtener una solución rica en oro para la posterior recuperación del metal mediante el proceso de cementación. Diversos métodos han sido empleados en la recuperación de oro tales como la extracción por solventes, la electrodeposición, cementación con zinc y adsorción con carbón activado, siendo este último el que mayor aplicación ha tenido en la recuperación del metal cuando se encuentra en soluciones muy diluidas, esto debido a las bondades que presenta el adsorbente, así como a las ventajas que exhibe en comparación con los demás procesos.

El estudio de la recuperación de este metal mediante el proceso de adsorción, en específico con carbón activado ha sido ampliamente estudiado, sin embargo la investigación se ha centrado en concentraciones distintas a las encontradas en el sitio minero. Aunado a esto y en respuesta a la necesidad por parte de la industria minera en la recuperación de oro en concentraciones diluidas, en el presente trabajo se empleó un material a base de carbono de carácter básico con la finalidad de estudiar el proceso de adsorción de compuestos de coordinación cianurados de oro en concentraciones diluidas.



Capítulo 2

En el presente capítulo se muestra el marco teórico de la investigación, abordando temas como la extracción de oro, su origen y los principales agentes lixiviantes empleados en la extracción del metal, en específico la implementación de cianuro. También se incluye información con respecto a los métodos utilizados en la recuperación del metal, con énfasis en el uso de carbón activado, abarcando temas como su origen, propiedades y aplicaciones del material. Por último se expone información reportada en la literatura con respecto a la implementación de carbón activado en la recuperación de oro a partir de soluciones cianuradas.

2.1. Hidrometalurgia del oro

Las raíces en cuanto a la hidrometalurgia pueden remontarse al periodo de los alquimistas, en donde la transmutación de metales base en oro se convertía en su ocupación primordial ^[14]. El descubrimiento del agua regia por parte del alquimista árabe Jabir Ibn Hayyan, marcó la pauta en lo que se considera el comienzo de la hidrometalurgia. Hoy en día, la principal vía de extracción de oro se logra a partir de la lixiviación del mineral teniendo al CN^- como el principal agente lixivante involucrado, el cual proviene del cianuro de sodio (NaCN). Hasta el momento, el uso de cianuro en la lixiviación de oro continúa erigiéndose como el principal lixivante dado el bajo costo que representa su uso y sus grandes extracciones tanto de oro como de plata. Aunque el CN^- es peligroso, su implementación dentro de la lixiviación requiere de condiciones de seguridad a valores de $\text{pH} > 10$. Sin embargo aún cuando el CN^- es un agente poderoso, ya que actúa como ligante formando compuestos de coordinación, lo cual contribuye a la extracción de oro y plata del mineral insoluble. El cianuro, como ligante, forma compuestos de coordinación con diversos iones metálicos y minerales ^[4], demostrando así la no selectividad que presenta (Tabla 2.1).

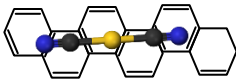


Tabla 2.1 – Formación de compuestos de complejación con cianuro

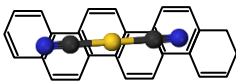
Cianuros	
Metales	Complejos de Cianuro
Fe, Cu, Zn, Ni	
Sulfuros Pirrotita (FeS) Blenda de Zinc (ZnS) Sulfuros de Cobre (Cu ₂ S, CuS)	Cianuro → Tiocianato [(SCN) ⁻]
Arseniuros, Antimoniuros Arsenopirita (FeAsS) Antimonita (Sb ₂ S ₃) Tetraedrita (Cu ₃ SbS ₃) Tennantita (Cu ₃ AsS ₃) Pirargirita (Ag ₃ SbS ₃)	Cianuro → Tiocianato [(SCN) ⁻] Cianato [(OCN) ⁻]

Más allá de la implementación de CN⁻ en la lixiviación de metales preciosos, se han buscado alternativas de agentes lixiviantes para la lixiviación de metales [15, 16, 17, 18, 19]. Al realizar la búsqueda y comparación de agentes lixiviantes, las mezclas de halógeno - halogenuros parecerían exhibir propiedades convenientes en cuanto a la lixiviación de oro [20]. En soluciones acuosas, la estabilidad de los complejos halógeno-oro que se generan en el proceso de lixiviación incrementan en el siguiente orden I>Cl>Br. Algunas condiciones implementadas en la lixiviación de oro por halógenos se presenta a continuación (Tabla 2.2):

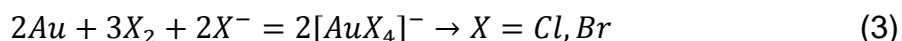
Tabla 2.2 – Condiciones de lixiviación usadas en la lixiviación de oro con haluros [21]

Agente	Ligante	Oxidante	Complejo	Condiciones	pH
Cloro	Cl ⁻	Cl ₂ / HClO	[AuCl ₄] ⁻	5-10 g/L Cl ₂ ; NaCl	< 3
Bromo	Br ⁻	Br ₂	[AuBr ₄] ⁻	2-5 g/L Br ₂ , 0-10 g/L NaBr	5-8
Yodo	I ⁻	I ₂	[AuI ₂] ⁻	1 g/L I ₂ , 9 g/L NaI	5-9

El cloro, yodo y bromo son muy bien conocidos como agentes lixiviantes dentro de la lixiviación de oro [22], la cloración fue ampliamente utilizada hasta finales del siglo XIX antes del surgimiento del proceso de cianuración. La implementación de sistemas bromo/bromuro para la lixiviación de oro fue reportada por primera vez en 1846. El nuevo interés en la utilización de haluros como lixiviantes del oro se produjo en la década de 1990 después de que se presentaran distintas patentes



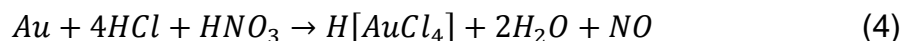
basadas en los sistemas bromo/bromuro ^[23]. En todos los procesos con halógenos se requieren de condiciones oxidativas, describiéndose la reacción general de oro con cloro o bromo de la siguiente manera (reacción 3).



Con respecto a la lixiviación con cianuro, la estabilidad de los haluros de oro depende de variables como pH de la solución, composición (concentración de halógeno) y la presencia de reductores en los minerales (metales y minerales sulfurosos). El conocimiento acerca de los distintos sistemas de lixiviación con haluros es presentado a continuación.

2.1.1. Lixiviación con cloro

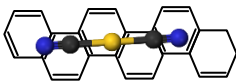
El más conocido ejemplo es la disolución de oro en agua regia (reacción 4), donde el oro es rápidamente lixiviado por el cloro a pH bajos (reacción. 5).



La estabilidad del complejo $[AuCl_4]^-$ es altamente dependiente del pH de la solución, requiere altos niveles de cloro y cloruro, incremento en la temperatura y alta área superficial del mineral. Dada la inestabilidad y re-precipitación del complejo al entrar en contacto con agentes reductores, la aplicación de sistemas cloro/cloruro está limitada a la extracción de oro a partir de materiales oxidados ^[6].

2.1.2. Lixiviación con bromo

La descripción de bromo como solvente del oro fue por primera vez establecido en 1846 ^[24]. Donde se observó que al adicionar un agente oxidante así como un catión (NH_4^+), la tasa de lixiviación por el bromo se veía incrementada sustancialmente ^[25]. La disolución de oro mediante la lixiviación por bromo se lleva a cabo a condiciones cercanas a pH neutro. El bromo puede ser añadido en su forma de bromuro (Br^-) junto con cloro o hipoclorito (oxidantes), los cuales convierten al bromuro en bromo.

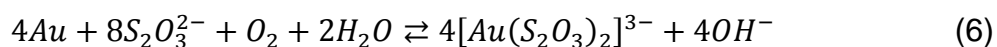


2.1.3. Lixiviación con yodo

Otra alternativa en cuanto a la lixiviación de oro mediante la implementación de halógenos es la lixiviación con yodo. Los complejos de oro que se forman representan los más estables de todos los halogenados, al mismo tiempo que lixivian al oro en un amplio intervalo de pH (2-10). Sin embargo es un elemento caro, por lo que su aplicación y futuro como agente lixivante no se divisa como una alternativa promisorio. Por último, se ha demostrado que los iones yoduros pueden ser regenerados electrolíticamente a yoduro ^[26]

2.1.4. Lixiviación con tiosulfato

La recuperación de metales preciosos utilizando tiosulfato fue por primera vez propuesto a comienzos de 1900 ^[27]. En solución, bajo condiciones alcalinas o cercanas a la neutralidad el oro es disuelto lentamente en la presencia de un oxidante. La disolución de oro puede ser descrita como se ilustra a continuación (reacción. 6), donde el oxígeno funge como oxidante y el tiosulfato como ligante.

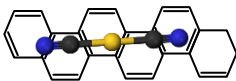


Dentro de la literatura se han reportado dos complejos de tiosulfato, $[Au(S_2O_3)]^-$ y $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, siendo este último el complejo más estable ^[28]. Una vez formado el complejo, se comporta de manera estable en comparación con otros complejos de oro (Tabla 2.3).

Tabla 2.3 – Constantes de estabilidad de complejos de oro ^[29]

Especie de Oro	Log K*	Referencia
$[Au(CN)_2]^-$	38.3	[30]
$[Au(SCN)_2]^-$	16.98	[30]
$[Au(SCN)_4]^-$	10	[30]
$[AuCl_4]^-$	25.6	[31]
$[Au(NH_3)_2]^+$	26	[31]
	13	[32]
$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$	26.5	[33]
	28	[34]

* Temperatura 25 °C, calculados a partir de un relación de energía libre lineal, Fuerza Iónica = 1.0



2.1.5. Lixiviación con tiourea

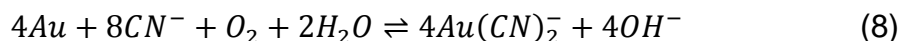
La lixiviación con tiourea de minerales de oro fue descrita por primera vez en 1941 por los científicos soviéticos Plaskin & Kozhukhova ^[35, 36] como una alternativa a la lixiviación con cianuro (cianidación), lográndose formar complejos catiónicos estables en solución (reacción 7), teniendo al hierro como agente oxidante más común, con una constante de estabilidad (*K*) igual a 9.1×10^{21} .



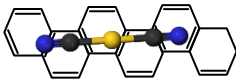
Si bien la reacción es rápida logrando alcanzar extracciones de oro de hasta 99%, este sistema de lixiviación también presenta algunas desventajas. La principal desventaja que presenta este sistema son los costos elevados de reactivos debido al alto consumo tanto de tiourea como de ácido ^[37].

2.1.6. Lixiviación con cianuro

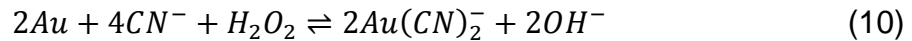
El conocimiento acerca del efecto disolvente de soluciones cianuradas en oro fue por primera vez descrito por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele en el año de 1783 ^[11]. Para 1843, Piotr Romanovich Bagration presenta el primer tratado en la materia. Derivado de su investigación Bagration establece cuatro principios, el primero dicta que la disolución de oro se ve beneficiada cuando el oro es escindido en finas partículas. El segundo, la disolución de oro incrementa con el aumento de la temperatura, el tercero menciona que el oro disuelto en el cianuro precipitará en superficies metálicas en la ausencia de un potencial aplicado. Finalmente, Bagration menciona que la presencia de aire disminuye el tiempo necesario para la disolución ^[38, 39]. Para 1844, Elsner descubre que la disolución de oro en soluciones de cianuro era debido al oxígeno disuelto y no a la descomposición del agua, estableciendo la fórmula conocida como la “reacción de Elsner” (reacción 8) ^[38]



Sin embargo no fue sino hasta 1887 que el proceso de cianuración se convertiría en un proceso comercial. La aplicación fue gracias al químico escocés John S. MacArthur en colaboración con los hermanos Forrest, quienes desarrollarían el proceso de cianuración MacArthur-Forrest. Este proceso consiste en poner en contacto el mineral triturado con una solución diluida de cianuro de sodio con la finalidad de obtener el oro en solución y posteriormente su recuperación mediante polvo de zinc, también conocido como el proceso Merrill-Crowe.



En 1896 Bodlaender descubrió que al disolver oro en una solución cianurada aireada se produciría cantidades significativas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) durante la reacción, lo cual sugeriría que la formación de peróxido es una reacción en dos etapas.

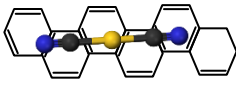


Dada la suma de las reacciones anteriores (9 y 10) la reacción global corresponde a lo propuesto por Elsner (reacción. 8). Para 1935 se proporcionaron algunos de los primeros datos termodinámicos y cinéticos fundamentales para la cianuración de oro y plata, confirmando la exactitud de las reacciones propuestas por Elsner y Bodlaender. Asimismo se determinaron los valores de energía libre de formación del ion aurocianuro $[Au(CN)_2]^-$ y del ion cianuro de plata $[Ag(CN)_2]^-$. Por otro lado, fue investigado el efecto de la concentración de cianuro y pH con respecto de la tasa de disolución de oro y plata. Obteniéndose la mayor tasa de disolución empleando una solución de cianuro de sodio 1×10^{-2} mol/L y que el proceso era insensible a valores de pH entre 10.5 y 12.5 ^[40].

2.2. Recuperación de oro

El proceso productivo para la obtención de oro se logra mediante seis pasos comúnmente aplicados en las actividades mineras: exploración, minado, acarreo, lixiviación, proceso en planta y refinación. A continuación se detalla cada uno de los pasos involucrados en el proceso ^[41]:

- I. Exploración: Es el primer paso dentro de las actividades mineras, el cual consiste en la ubicación de zonas cuyo potencial en la explotación de minerales sea económicamente viable. Dentro de la exploración se utilizan satélites para determinar zonas mineralizadas, donde los geólogos son los encargados de determinar elementos y minerales presentes.
- II. Minado: Esta etapa consiste en la extracción de material con contenido de oro y plata. Una vez que la zona de trabajo ha sido localizada, se procede a retirar la capa superficial de tierra orgánica (top soil) para en seguida dar paso al proceso de minado. Se comienza con la etapa de perforación en donde el terreno es perforado para colocar explosivos y fragmentar el suelo.



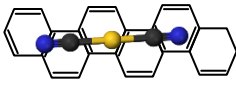
Una vez colocado el explosivo, se da paso a la etapa denominada voladura donde se hacen detonar los explosivos y así poder fragmentar la roca.

- III. Acarreo: Ya fragmentado el suelo, la tierra es acarreada proveniente del tajo mediante maquinaria hasta la pila de lixiviación (PAD), previamente acondicionada.
- IV. Lixiviación: Una vez conformada la PAD, el mineral descargado es lavado con solución cianurada con la finalidad de recuperar el oro y plata. Ya lavado el PAD, el licor de lixiviado obtenido (solución rica) es trasladado hacia el proceso en planta.
- V. Proceso en planta: Obtenida la solución rica en oro y plata, esta misma es conducida hacia el proceso denominado Merrill-Crowe, donde la solución es primeramente limpiada y filtrada para posteriormente pasar al proceso de precipitación. En esta última etapa se añade polvo de zinc a la solución para obtener finalmente al oro en fase sólida. Esta fase sólida es separada de la solución cianurada mediante filtros prensa.
- VI. Refinación: En este proceso, el oro obtenido del proceso Merrill-Crowe se somete a operaciones de secado para finalmente se conducido a un proceso de fundición obteniéndose así el producto final (barras de Doré).

Una vez establecido el panorama general acerca de la obtención de oro, cabe resaltar que existen distintos procesos con la finalidad de recuperar este mismo, específicamente después del proceso de lixiviación. Tales procesos son: cementación con zinc [4, 42, 43, 44], resinas de intercambio iónico [4, 44], extracción por solventes [45, 46, 47, 48] y adsorción con carbón activado. Sin embargo el principal método de recuperación empleado es la adsorción con carbón activado, debido a que se ha erigido como el único método de costo – beneficio.

2.2.1. Adsorción con carbón activado

El oro puede ser recuperado a través del proceso de adsorción mediante la implementación de CA. Los complejos de oro ya sea con cloro o cianuro son fuertemente adsorbidos por el CA. La adsorción de complejos de cianuro de oro en las partículas porosas de carbón implica la difusión en los poros y la atracción en los sitios activos. Este proceso constituye una operación muy importante dentro de la recuperación de este metal.

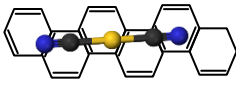


La introducción por primera vez de CA como material adsorbente para la recuperación de oro y plata a partir de soluciones cianuradas fue alrededor de 1880, cuando se patentaría un proceso utilizando carbón de precursor de madera para la recuperación de oro a partir de licores de lixiviación con cloro ^[49]. Por otro lado en 1894 se patentó el uso de carbón para la recuperación de oro de soluciones cianuradas poco después del descubrimiento en 1890 de que el cianuro era un excelente disolvente del oro ^[50].

Sin embargo, la adsorción de oro en carbón no era un proceso competitivo en comparación con la filtración y cementación con zinc. Fue hasta 1950 cuando se desarrolló un proceso para separar el oro y plata del carbón cargado ^[51]. Los sistemas de recuperación con carbón activado han ganado una extensa aceptación en la industria del oro especialmente en los últimos 15 años. La principal ventaja que representa este sistema es el no tener que tratar el licor de lixiviación previo a su recuperación. En la industria suele implementarse dos tipos de configuraciones; dependiendo de la composición del mineral, el carbón activado puede ser agregado en la pulpa junto con el agente lixivante (CIL) o posterior a la lixiviación de oro (CIP). Al escoger un tipo de carbón para los procesos CIL y CIP algunas características son comúnmente consideradas ^[52, 53, 54].

- * Parámetros cinéticos de sorción de oro (I) en carbón
- * Resistencia mecánica
- * Capacidad de adsorción
- * Forma y tamaño de partículas adsorbentes
- * Densidad aparente
- * Contenido de finos y partículas de polvo en los átomos de carbono
- * Pérdida del material en la reactivación y acondicionamiento
- * Contenido de cenizas
- * Costo de adsorbente

En base a los parámetros listados anteriormente, los procesos CIL y CIP son, por regla general, llevados a cabo en un modo turbulento de agitación de la pulpa a un valor de pH no mayor a 10.8 y a bajas concentraciones de cianuro de sodio. Este último requisito se debe a que después del proceso de adsorción, la pulpa es comúnmente sometida a un proceso de desintoxicación, por lo que si se presentan altas concentraciones de cianuro residual dentro de la misma dará como resultado un aumento en el gasto de desintoxicación en esta última ^[53].



A pesar de la gran variedad de procesos que se proponen para la recuperación del metal, el proceso de adsorción en específico con carbón activado ha sido el que mayor implementación ha tenido en la industria minera. Siendo una de las principales ventajas que presenta el proceso frente a los demás es que el licor de lixiviado no tiene que ser tratado previo al proceso de recuperación, lo que hace que este proceso sea versátil y además de que su implementación puede aplicarse en escenarios donde las concentraciones de oro son bastantes diluidas.

2.3. Definición de adsorción

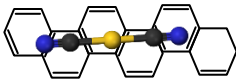
La adsorción suele ser definido como el proceso de transferencia de masa de una fase líquida (adsorbato) hacia la superficie de una fase sólida ^[55]. Este proceso surge como resultado de las fuerzas moleculares insaturadas y no balanceadas que están presentes en cada superficie sólida. Así, cuando la superficie sólida es puesta en contacto con un líquido o gas existe una interacción entre los campos de fuerza de la superficie y la del líquido o gas.

En el caso de que la unión del adsorbato a la superficie se lleva a cabo mediante fuerzas débiles es conocido como fisorción. Al contrario, cuando el proceso involucra intercambio de electrones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente resultando así en un enlace químico, es conocido como quimisorción. El tipo de adsorción que se lleve a cabo en un sistema adsorbato – adsorbente dependerá de factores tales como naturaleza del adsorbato, naturaleza del adsorbente, reactividad de la superficie, área superficial del adsorbente, temperatura y presión de adsorción ^[9].

2.3.1. Equilibrio en adsorción

Cuando la superficie de un sólido es expuesta a un líquido o gas, las moléculas interactúan con la superficie. Algunas de estas moléculas se adhieren a la superficie y son adsorbidas mientras que otras son repelidas. Al paso del tiempo, la tasa de adsorción continúa disminuyendo mientras que la tasa de desorción aumenta hasta alcanzar un equilibrio entre la tasa de adsorción y desorción ^[9]. Este equilibrio es caracterizado por una concentración del soluto en el adsorbente (q) y una concentración final del soluto en la fase líquida (C_e), lo cual es representado a través de una isoterma. La isoterma cuantifica la afinidad del adsorbato por el adsorbente y describe la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida en equilibrio, a un valor de temperatura constante.

Las isotermas se realizan a un volumen determinado de solución con una cantidad



conocida de adsorbato junto con varias dosis de adsorbente. Una vez alcanzado el equilibrio, la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción es calculada utilizando el siguiente balance de masa:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente), C_o es la concentración inicial del adsorbato (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), m es la masa de adsorbente (g) y V es el volumen del sistema (L) [56]. Dentro de la literatura existen diversos modelos de ajuste de los datos obtenidos a partir de los experimentos de equilibrio en adsorción, algunos de estos son el modelo de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y la ecuación de isoterma de Brunauer, Emmet, Teller (BET); sin embargo con la finalidad de entender el proceso de adsorción el ajuste de los datos experimentales se utilizan usualmente los modelos propuestos por Langmuir y Freundlich.

2.3.1.1. Modelo de langmuir

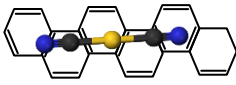
La isoterma de Langmuir describe el equilibrio entre la superficie y la solución como un equilibrio químico reversible [57, 58]. Este modelo considera cuatro importantes suposiciones: (1) la adsorción se lleva a cabo en sitios específicos en la superficie (2) cada sitio puede unir solamente una molécula del adsorbato (3) se asume que la energía de adsorción es la misma en todos los sitios y (4) no existen fuerzas de interacción entre moléculas adsorbidas adyacentes [9, 56]. El modelo es representado de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{bq_{max}C_e}{1+bC_e} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde q_e representa la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato / g adsorbente), C_e concentración en el equilibrio (mg/L), q_{max} capacidad máxima de adsorción (mg adsorbato / mg adsorbente) y b constante de Langmuir (L/mg) [56].

2.3.1.2. Modelo de freundlich

La isoterma de Freundlich describe el equilibrio en superficies heterogéneas, donde la energía de los sitios activos es de tipo exponencial. El modelo es de gran importancia para procesos de quimisorción, aunque algunas adsorciones físicas han sido también explicadas utilizando este modelo [9]. La relación empírica se describe de la siguiente manera:



$$q = KC_e^{1/n} \quad \text{Ec. 3}$$

En donde q es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato / g adsorbente), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), K y n son las constantes de Freundlich para la capacidad de adsorción e intensidad respectivamente [57].

2.3.2. Cinética de adsorción

Más allá de los datos obtenidos a partir de equilibrio, un aspecto clave en el diseño de sistemas de adsorción es la velocidad de adsorción, la cual depende de la interacción adsorbato – adsorbente. El diseño del adsorbedor (reactor) y la selección del adsorbente, están relacionados con la cinética de adsorción. En secciones posteriores se presentan los modelos que se emplean dentro del ajuste cinético de los datos experimentales.

2.3.2.1. Modelos empíricos

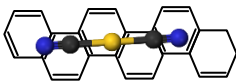
Uno de los modelos más utilizado es el de pseudo primer orden o también conocido como la ecuación de Lagergren, el cual fue propuesto por primera vez en 1898 al describir la adsorción de ácido oxálico y malónico sobre carbón [59] y se describe de la siguiente manera:

$$\log(q_m - q_t) = \log(q_m) - \frac{kt}{2.303} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde q_m y q_t son las capacidades de adsorción (mg g^{-1}) en el equilibrio y a un tiempo t respectivamente y k es la constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden [60]. Por otro lado la cinética de adsorción puede ser también descrito mediante un proceso de pseudo segundo orden en su forma lineal:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec. 5}$$

Donde q es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}), q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio y k_2 es la constante para la cinética de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). El cálculo de k_2 y q_e puede ser determinado a partir de la pendiente y la intersección resultantes del gráfico de t/q vs t [61].



2.3.2.2. Modelos difusionales

Aún cuando la mayoría de estudios en adsorción reportan que la cinética de adsorción sigue un comportamiento de pseudo primer orden o de pseudo segundo orden, estos modelos solo predicen la tasa de adsorción y omiten procesos tales como difusión intraparticular y extrapartícula [62].

Los modelos de difusión intraparticular son utilizados con el fin de analizar la naturaleza de la etapa de control de velocidad descrito mediante la ecuación de Weber & Morris (1963) [63]:

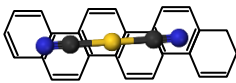
$$q_t = k_{ip}t^{1/2} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde q_t es la cantidad de adsorbato en un tiempo t (mg g^{-1}) y k_{ip} la constante de difusión intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$). De acuerdo al modelo propuesto, si la adsorción del soluto está gobernada por el proceso de difusión intraparticular al linealizar la representación del gráfico de q vs $t^{1/2}$ daría como resultado una línea recta. En el caso de que el gráfico sea representado por dos etapas, en donde la primera muestre una porción lineal y la segunda una curva seguida de una meseta, el modelo establece que dentro de la primera etapa el adsorbato es removido por los sitios de unión presentes en el material adsorbente mientras que la segunda etapa se atribuye a la difusión del adsorbato de la superficie hacia los poros internos del adsorbente [63].

Por otro lado, el modelo de difusión de poro o modelo de Bangham's ha sido utilizado para describir la difusión en el poro durante el proceso de adsorción y viene descrito de la siguiente manera:

$$\log \left(\frac{C_i}{C_i - q_t m} \right) = \log \left(\frac{k_0}{2.303V} \right) \alpha \log t \quad \text{Ec. 7}$$

C_i representa la concentración inicial del adsorbato en solución (mg L^{-1}), V corresponde al volumen de la solución (mL), m es el peso del adsorbente (g L^{-1}), q_t (mg g^{-1}) la cantidad de adsorbato retenida a un tiempo t y α (< 1) y k_0 constantes. Finalmente el gráfico $[C_i / (C_i - q_t m)]$ vs $\log t$ da como resultado α y k_0 a partir de la pendiente y la intersección [64].



2.4. Materiales adsorbentes

Más allá del proceso de extracción de oro a partir de la implementación de agentes lixiviantes, un elemento primordial dentro del proceso productivo del metal es la recuperación del mismo. A nivel industrial el principal proceso de recuperación se logra mediante cementación con zinc, sin embargo concentraciones diluidas del metal imposibilitan la utilización del mismo. Por otro lado, la recuperación de oro mediante el proceso de adsorción ha surgido como una alternativa para solucionar esta problemática implementando materiales adsorbentes. Derivado de esta necesidad, se han estudiado diversos materiales adsorbentes en la recuperación de este metal. Por citar algunos, se ha estudiado la recuperación mediante la implementación de resinas de intercambio iónico [4, 65, 66, 67], sílice [68,69], fibras de carbón activado [70]. Además de estos, también se ha estudiado el potencial de biosorbentes [65], como el bagazo [71]. Sin embargo y a pesar del estudio de distintos materiales adsorbentes el material que continúa eligiéndose como una gran alternativa es el CA, dado su bajo costo de implementación y sus grandes eficiencias de recuperación entre otras cualidades. Por ende en este trabajo la investigación se enfocó en la adsorción de concentraciones diluidas de oro utilizando carbón activado como adsorbente.

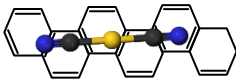
2.4.1. Carbón activado

En un sentido amplio de la palabra, el CA es un término aplicado a la gran variedad de materiales carbonosos amorfos que muestran un alto grado de porosidad y una amplia área específica. La estructura química en su superficie contiene sitios activos y dislocaciones que determinan su reacción química con otros átomos [9]. Puede ser producido a partir de prácticamente cualquier precursor sólido carbonoso por métodos de activación físicos o químicos [72], algunos ejemplos de precursores se enlistan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 – Precursores empleados en la elaboración de carbón activado [55, 73].

Precursores		
Lignito	Antracita	Coque de Petróleo
Madera	Cáscara de Nuez	Residuos Agrícolas
Turba	Carbón Mineral	Residuos Industriales

Su preparación se lleva a cabo en dos etapas: (1) carbonización y (2) activación del producto. Durante el proceso de carbonización el precursor es expuesto a una temperatura ≤ 800 °C bajo atmósfera inerte, en donde elementos no carbonosos (oxígeno, hidrógeno, nitrógeno) son volatilizados por la descomposición pirolítica



del material de partida. Al término de esta etapa los átomos de carbono son agrupados entre sí mismos en forma de láminas reticulares de anillos aromáticos entrecruzados de forma aleatoria ^[9], dichas láminas dan pie a la formación de poros, los cuales confieren propiedades adsorbentes al material ^[73].

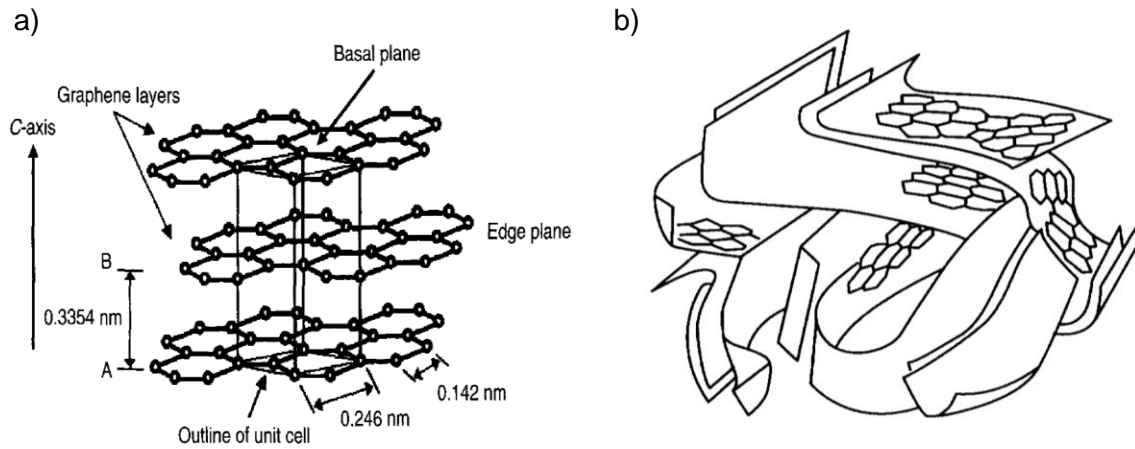


Figura 2.1. Estructura hexagonal de grafito (a) ; Representación esquemática de la estructura de carbón activado (b) Adaptado de Marsh & Rodríguez-Reinoso (2006) ^[73]

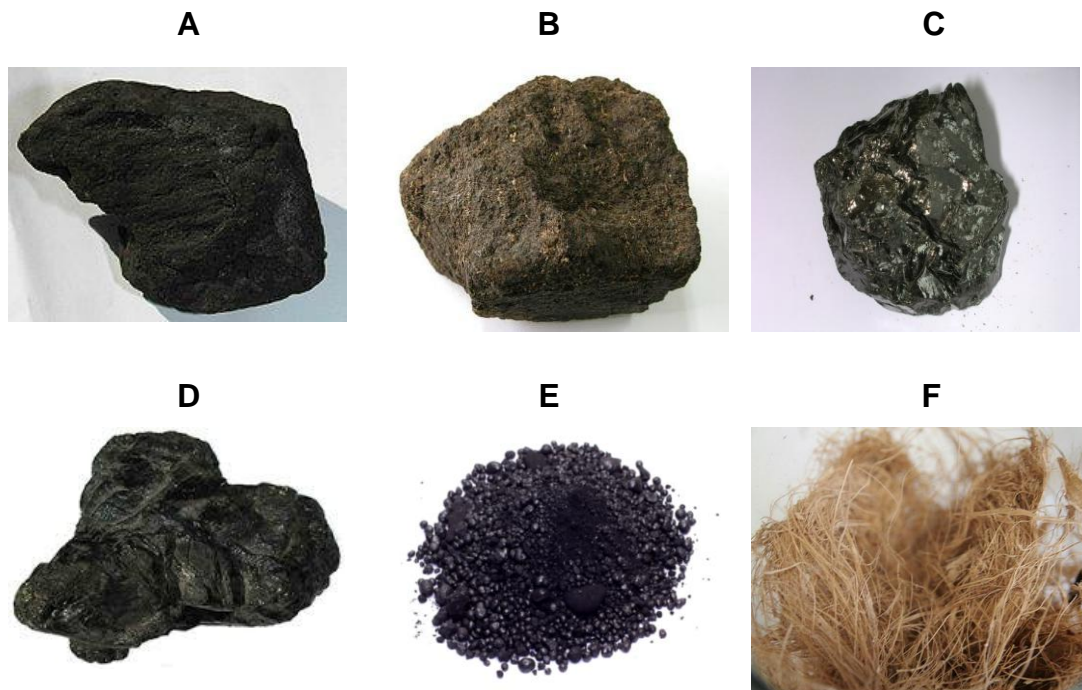
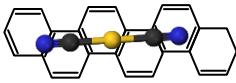


Figura 2.2. Materiales precursores empleados en la fabricación de carbón activado
 A) Lignito B) Turba C) Antracita D) Carbon Mineral E) Coque de Petróleo F) Bagazo de Agave



El proceso de activación puede llevarse a cabo de dos maneras, física o química. Durante la activación física se emplean gases como CO_2 , vapor de agua y oxígeno para retirar átomos de carbono de la estructura porosa a temperaturas de entre 600 y 900 °C ^[55]. Sin embargo, la principal desventaja radica en el bajo rendimiento así como la falta de homogeneidad del producto ^[9, 72, 74].

Por otro lado, la activación química consiste en la adición de agentes químicos tales como cloruro de zinc (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de potasio (KOH), carbonato de potasio (K_2CO_3) los cuales poseen características de deshidratación y oxidación que influyen en la descomposición pirolítica e inhibe la formación de alquitrán, logrando así un mayor rendimiento (27 – 47% en peso) y una mejor estructura de poros ^[9, 75].

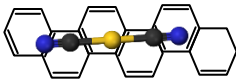
2.4.2. Características carbón activado

2.4.2.1. Propiedades físicas

La adsorción es un fenómeno superficial en donde las moléculas son retenidas en la extensa área que exhiben la mayoría de los adsorbentes. El término de **área específica** ha sido utilizado a partir del desarrollo de las ecuaciones de adsorción BET y Langmuir, siendo una manera conveniente de expresar o indicar la capacidad de adsorción del material. La ecuación de Langmuir establece una monocapa, mientras que BET describe multicapas de gas condensado, que ocurre cuando el gas nitrógeno (N_2) es puesto en contacto con el sólido poroso. Esta ecuación se deriva de asumir 1) en la primera capa, la tasa de condensación de moléculas en sitios libres es igual a la tasa de evaporación de moléculas de sitios cubiertos por solo una molécula y 2) el calor de adsorción más allá de esta capa es constante e igual al calor de licuefacción. Las áreas específicas típicas para un CA se encuentran dentro de un rango de 400 a 1500 m^2/g . ^[76]

La estructura porosa de un CA se logra una vez realizado el proceso de activación, mejorando tanto el volumen como tamaño del poro. La estructura porosa así como la distribución de los poros dependerá en gran medida de la naturaleza del material precursor como de su proceso de carbonización. Distintos métodos han sido empleados con la finalidad de poder determinar las formas de los poros, sin embargo ha sido difícil obtener información precisa en la forma que presentan los poros.

Los CA son generalmente asociados con poros de tamaño menores a un nanómetro hasta tamaños de cientos de nanómetros. De acuerdo a la IUPAC



(International Union of Pure and Applied Chemistry) por sus siglas en inglés, la clasificación del tamaño de poro es la siguiente ^[9]:

- 1) Ultramicroporo: Diámetro de poro ≤ 0.7 nm
- 2) Supermicroporo: Diámetro de poro $0.7 - 2$ nm
- 3) Microporos: Diámetro de poro < 2 nm;
- 4) Mesoporos: Diámetro de poro en un rango de 2 a 50 nm
- 5) Macroporos: Diámetro de poro > 50 nm

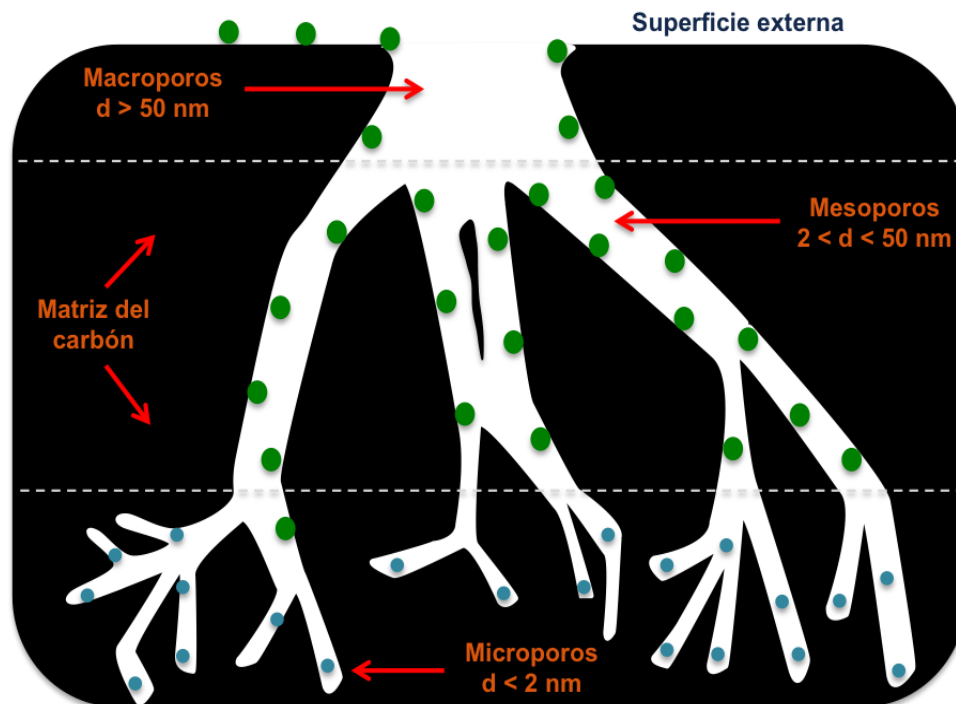
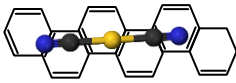


Figura 2.3. Esquema ilustrativo referente al tamaño de poros en un carbón activado. Adaptado de Prías Barragán et al., 2011 ^[77]

Cada uno de los poros juega un rol dentro del proceso de adsorción. En el caso de los microporos, son los constituyentes de la mayoría del área específica (aproximadamente el 95%) y volumen de poro. Por otro lado, los mesoporos contribuyen un aproximado del 5% del total del área específica, y finalmente, los macroporos aunque no son considerables dentro del proceso de adsorción debido a su aportación no rebasa los $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo actúan como conductos para el paso de las moléculas del adsorbato hacia los microporos-mesoporos ^[61].

Para poder evaluar la distribución de poro del CA se han utilizado distintos métodos tales como Dubinin-Radushkevich (DR), Barrett-Joyner-Halenda (BJH),



Horvath-Kawazoe (HK), t-plot, Teoría del funcional de la densidad (DFT) y cálculos teóricos basados en el método Monte-Carlo. A partir de estos métodos se puede obtener información como la distribución de volumen de microporo sobre el CA para el caso del método HK, asimismo el método t-plot proporciona información acerca del área externa y volumen de microporo para carbones microporosos.

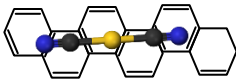
Mientras tanto, en el caso del método DFT la información proporcionada determina tanto microporosidad como mesoporosidad en una distribución continua de volumen de poro. Haciendo notar, que la información de estos métodos es usualmente expresada mediante el gráfico de volumen de poro vs ancho de poro.

2.4.2.2. Propiedades químicas

Como se observó en la sección anterior, algunas de las características físicas del CA son de gran importancia y juegan un papel sustancial dentro del proceso de adsorción. Sin embargo un análisis completo del CA no puede basarse solo en las propiedades físicas que tiene, otra parte fundamental son las características químicas intrínsecas del CA. La capacidad de adsorción del CA se ve determinada por sus propiedades físicas, no obstante es fuertemente influenciada por la estructura química del mismo.

Los CA son asociados con cantidades considerables de oxígeno e hidrógeno, sin embargo también han sido asociados con átomos de sulfuro, nitrógeno y halógenos. Estos heteroátomos se derivan a partir del material precursor y forman parte de la estructura química como resultado de la carbonización o logran ser unidos químicamente durante el proceso de activación o en tratamientos posteriores ^[9]. Se sabe que estos heteroátomos se unen en los bordes de las láminas aromáticas con los átomos de carbono, dando paso a compuestos superficiales del tipo carbono-oxígeno, carbono-hidrógeno, carbono-sulfuro, carbono-nitrógeno y carbono-halógeno también conocidos como grupos superficiales.

Dentro de los grupos funcionales, los del tipo carbono-oxígeno son los más importantes, debido a que influyen en características superficiales como pueden ser la polaridad, acidez, y algunas propiedades fisico-químicas. El CA tiene un carácter hidrofóbico, sin embargo la presencia de grupos carbono-oxígeno aumenta su hidrofiliidad, dado que las moléculas de agua pueden llegar a formar puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno más electronegativos de la superficie del mismo.



Los grupos carbono-oxígeno en el CA pueden tener carácter ácido o básico. Los grupos ácidos (Figura 2.4.) son los responsables de conferir un carácter hidrofílico a la superficie del CA.

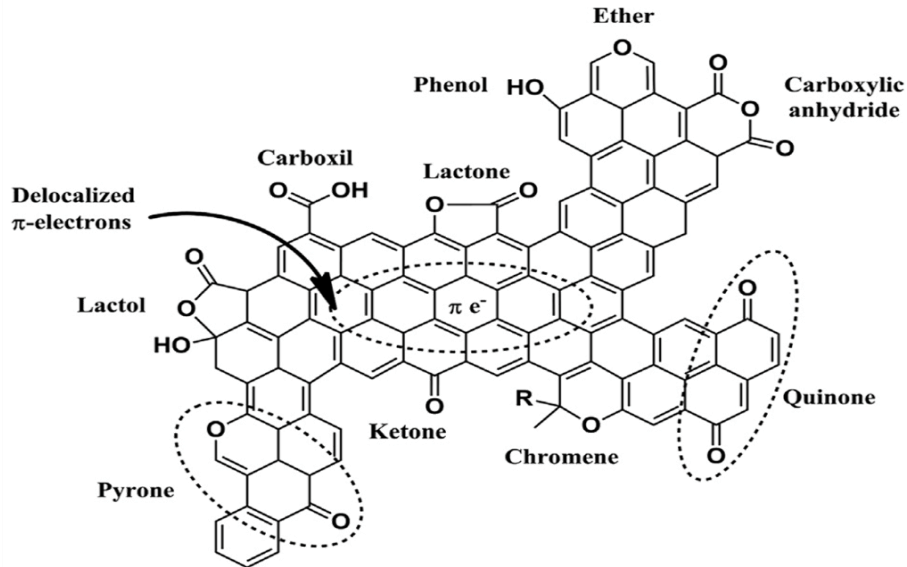


Figura 2.4. Representación esquemática de los grupos funcionales que pueden ser encontrados en la superficie del CA. Imagen adaptada de Velo-Gala et al., 2014 [78].

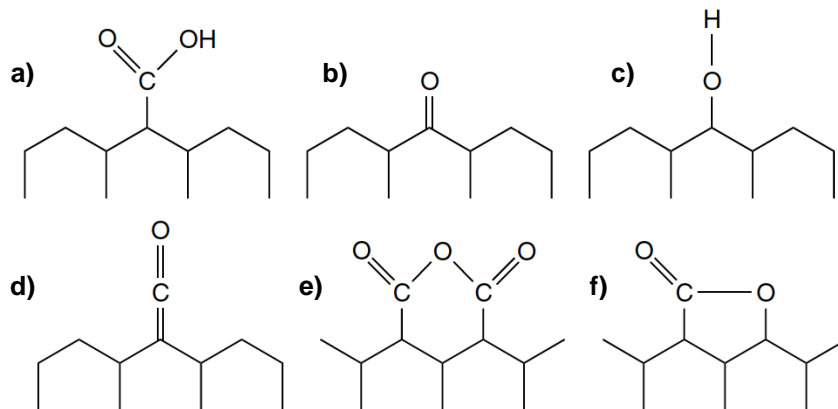
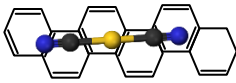


Figura 2.5. Esquema simplificado de algunos grupos de carácter ácido en CA. [79]
a) Carboxílico b) Quinona c) Hidroxilo d) Carbonilo e) Carboxílico anhídrido f) Lactónico

La concentración de estos grupos ácidos puede ser incrementada mediante la oxidación del material con oxígeno a temperaturas elevadas o en su defecto con



agentes oxidantes, tales como ácido nítrico. Como resultado, esta superficie ácida mostrará propiedades de intercambio catiónico en soluciones acuosas.

Estos grupos ácidos exhiben distintas fuerzas de acuerdo al siguiente orden: Hidroxilos > Lactonas > Carboxilo (y sus anhídridos) ^[80]. Sin embargo, la acidez de cualquier grupo funcional se ve influenciada por el tamaño y forma de las láminas poliaromáticas, así como de otros grupos contiguos y sus cargas.

Los grupos oxigenados de carácter básico se presentan en la Figura 2.6. La basicidad de la superficie del CA puede lograrse haciendo reaccionar el material con amoníaco anhídrido a temperaturas elevadas ^[81]. En comparación con el oxígeno, solamente pequeñas cantidades de nitrógeno pueden ser incorporadas como funcionalidad, sin embargo pueden lograr basicidad en la superficie.

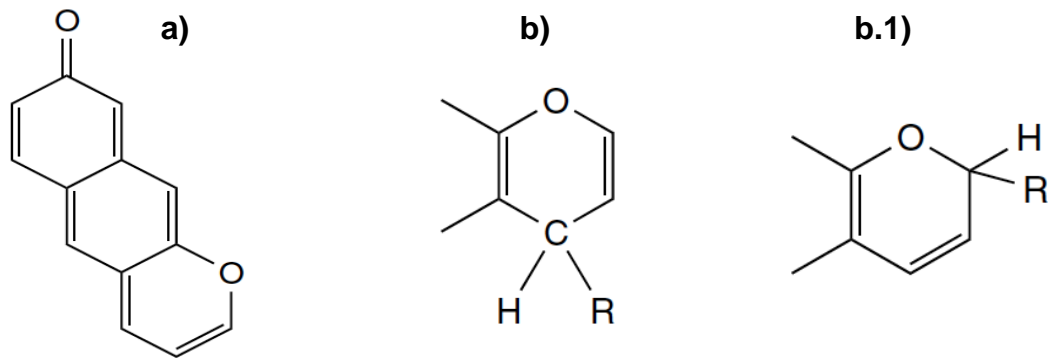


Figura 2.6. Esquema de posibles grupos funcionales de carácter básico en CA.
a) Pirona b) y b.1) Cromeno

Como se comentó anteriormente, el aumento en la presencia de grupos oxigenados le confiere un carácter hidrofílico a la superficie del carbón. Otra cuestión con respecto a la química del CA es la generación de cargas eléctricas localizadas a lo largo de la superficie del carbón. La mayoría de los grupos oxigenados ubicados en la superficie del CA pueden establecer un equilibrio ácido-base cuando se encuentran en solución acuosa mediante su ionización en función del pH. Este equilibrio dependerá del pKa del grupo funcional.

Por mencionar algunos ejemplos, para el caso de grupos carboxilo, hidroxilo y lactona al entrar en contacto con agua liberan un protón al medio dejando en la superficie del CA una carga eléctrica negativa la cual puede ser sujeto de interactuar con cationes en solución (Figura 2.7.).

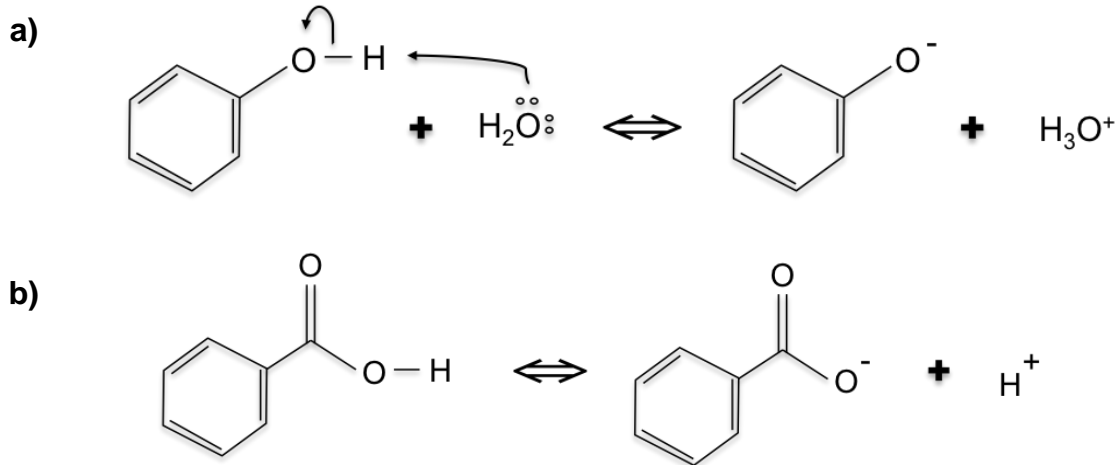
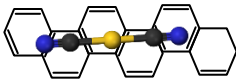


Figura 2.7. Equilibrio ácido-base de grupos superficiales y la generación de cargas eléctricas negativas en la superficie del CA. a) Grupo Hidroxilo b) Grupo Carboxilo

Por otra parte, existen grupos superficiales de carácter básico que al estar en solución son susceptibles de aceptar un protón del medio generando de esta manera una carga eléctrica positiva sobre la superficie del CA, como se ilustra en la Figura 2.8.

Al encontrarse en medio acuoso y entrar en contacto con un protón, el oxígeno de la semiquinona de la pirona se asocia al catión H^+ para formar un OH, dejando una carga positiva en el otro oxígeno (Figura 2.8b). Los dos átomos de oxígeno se encuentran localizados en dos distintos anillos a fin de favorecer la estabilidad de resonancia de la carga positiva. Mientras que el grupo cromeno (Figura 2.8c) reacciona con un protón y oxígeno, introduciendo una carga positiva al anillo aromático lo que produce su basicidad.

Aunado a los aspectos comentados anteriormente, durante el proceso de adsorción es importante tener en consideración la carga de la superficie del CA así como el grado de ionización del soluto. Esta carga de la superficie del material estará dada en función del pH al que se lleve a cabo el proceso. Por definición, el pH al cual la carga neta de la superficie es cero se denomina punto de carga cero (PCC). Por lo tanto, la superficie del CA estará cargada positivamente a un pH por debajo del PCC, mientras que para un pH por arriba del PCC la superficie estará cargada negativamente. Este es un parámetro importante que se debe considerar debido a que la carga de la superficie determinará la capacidad del CA para el intercambio iónico.

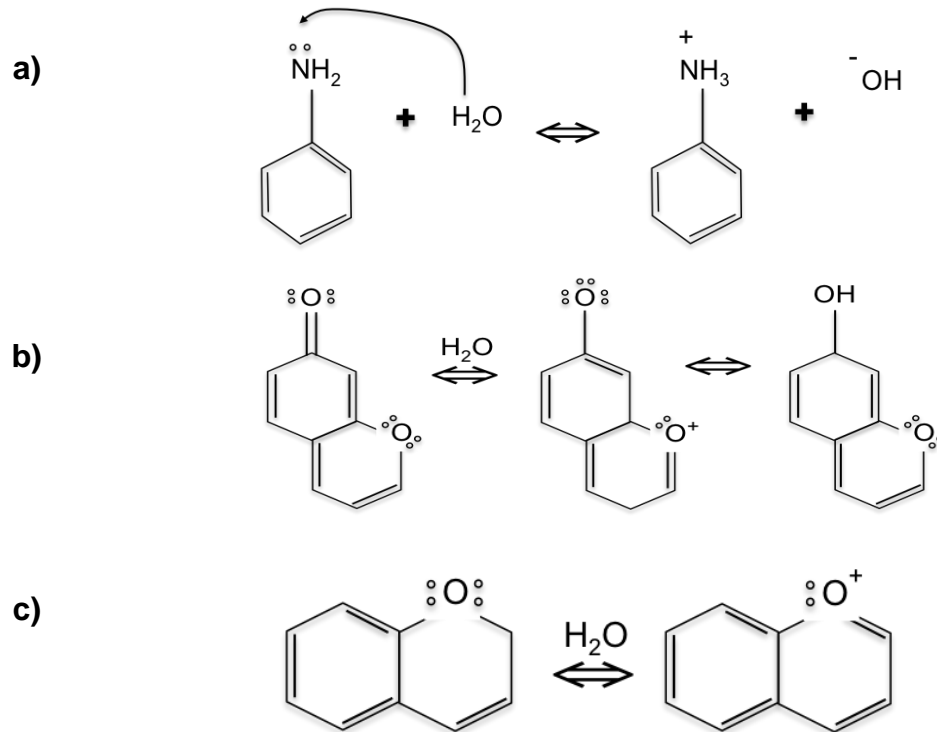
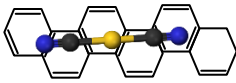
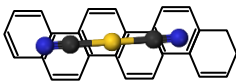


Figura 2.8. Equilibrio ácido-base de grupos superficiales y la generación de cargas positivas sobre la superficie del CA. a) Grupo Nitrogenado b) Grupo Pirona c) Grupo Cromeno

2.5. Modificación de carbón activado

Como se ha mencionado en secciones anteriores, el CA ha demostrado ser un material adsorbente efectivo en la remoción de una amplia gama de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos, en medio acuoso o fase gas. No obstante, la investigación de la modificación del CA es un tema de interés debido a la afinidad que puede desarrollar el CA por ciertos contaminantes. Por lo tanto, es de vital importancia entender los distintos factores que pueden influir en la capacidad de adsorción del material antes de la modificación, de modo que sus características físicas y químicas puedan ser adaptadas para mejorar su afinidad hacia especies metálicas, orgánicas/inorgánicas presentes en soluciones acuosas [70].

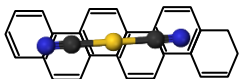
La modificación del CA para la remoción de distintos contaminantes han sido reportado ampliamente [82, 83]. La textura puede ser adaptada para adecuarse a una situación específica mediante la correcta elección del método de activación. En particular, es posible preparar carbones con diferentes proporciones de micro, meso y macroporos. Por otro lado, la naturaleza y concentración de los grupos



funcionales superficiales puede ser modificada mediante post-tratamientos químicos o térmicos.

La oxidación en fase líquida o gas puede ser utilizada con el objetivo de incrementar la concentración de grupos oxigenados superficiales, mientras que la exposición a temperatura en una atmósfera inerte puede ser implementada para remover selectivamente algunos grupos. Por mencionar algunos, grupos carboxilos, carbonilos, fenólicos, quinona y lactónicos han sido identificados en la superficie de los carbones ^[80, 83, 84].

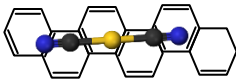
Existen distintas metodologías para modificar CA (Tabla 2.5). Estas técnicas se desarrollaron con la finalidad de alterar una característica y no dos o más al mismo tiempo, aunque en la práctica todo tratamiento realizado al CA puede alterar o modificar de una manera no intencional otras características. En las siguientes secciones se abordarán algunas modificaciones realizadas al CA con la finalidad de observar sus efectos sobre las características intrínsecas del mismo.



Marco Teórico

Tabla 2.5 - Ventajas y Desventajas de las distintas técnicas de modificación ^[82]

Modificación	Tratamiento	Ventajas	Desventajas
Características químicas	Ácido	Incrementa los grupos funcionales de carácter ácido de la superficie de CA	Puede disminuir el área BET y volumen de poro
		Mejora la capacidad quelante con especies metálicas	Efecto adverso sobre la adsorción de orgánicos
			Pueden desprenderse gases SO ₂ y NO ₂
	Básico	Mejora la adsorción de orgánicos	En algunos casos disminuye la adsorción de iones metálicos
	Impregnación	Mejora la capacidad catalítica de oxidación	Puede disminuir el área BET y volumen de poro
Características físicas	Térmico	Incrementa el área BET y volumen de poro	Disminuye grupos superficiales oxigenados
Características biológicas	Bioadsorción	Prolonga el tiempo de cama del CA mediante la rápida oxidación de orgánicos por bacterias antes de que el material pueda ocupar sitios de adsorción	Encapsulamiento del CA por parte del biofilm lo cual puede impedir la difusión de especies del adsorbato



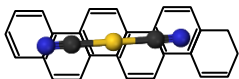
2.5.1. Modificación física / química de CA

Dentro de la literatura existen diversos reportes acerca de la modificación de CA con la finalidad de poder incrementar la capacidad de adsorción, así como la evaluación del efecto del tratamiento en el proceso de adsorción, algunos ejemplos acerca de la modificación física del CA se enlistan en la Tabla 2.6.

No obstante, ha sido de gran interés el estudio de la modificación de CA con la finalidad de obtener un material básico, se ha reportado el estudio de las características físicas y químicas de la modificación de CA bituminoso mediante un tratamiento térmico con amoníaco ^[85]. De la misma manera se ha observado la mejora en la adsorción de perclorato (ClO_4^-) utilizando un carbón activado bituminoso modificado con amoníaco, donde el incremento en la adsorción de perclorato corresponde al incremento de cargas positivas sobre la superficie del material ^[86].

En contraparte, se ha demostrado que CA tratados con urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) exhibieron un carácter básico y alto contenido de nitrógeno, presentando así la mayor capacidad de adsorción de fenol, en comparación con las muestras gasificadas parcialmente con oxígeno y tratadas con ácido nítrico ^[87]

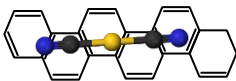
Por último se reportó el anclaje de compuestos amonio cuaternario/epóxido en los carbones bituminosos y de madera mediante sustitución de hidrógeno en grupos fenólicos y carboxílicos, para mejorar la remoción de perclorato (ClO_4^-) en agua subterránea. Estableciendo que los sitios activos de amonio cuaternario son los más expuestos y por lo tanto los más accesibles para la adsorción de perclorato ^[88].



Marco Teórico

Tabla 2.6 – Técnicas de modificación sobre características físicas en CA para la remoción de especies químicas ^[82]

Autores	Técnica	Característica física mejorada	Cambios en las características físicas	Especie química removida
Attia et al ^[89]	Tratamiento térmico: 400 y 600 °C	Mejora en área específica y volumen total de poro	Área BET (+7.2% - 400°C; +6.6% - 600°C) Vol. Tot. Poro (+6.8% 400 °C; 8.6% 600 °C)	Colorantes ácidos (rojo ácido 73; amarillo ácido 23)
Chiang et al ^[90]	Ozonización	Área específica (microporo) y volumen total de poro (+9.0%)	Área BET (+8.7%)	Metiletilcetona y benceno
Chingombe et al ^[91]	Tratamiento térmico vía recocido en reactor de cuarzo	Área específica (microporo)	Área BET (+21.5%)	Herbicidas
Rangel-Mendez & Cannon ^[92]	Tratamiento térmico mediante vapor o metano y vapor a 1000 °C	Volumen de microporos y mesoporos	Volumen microporo (+50 – 70%), mesoporo (+65 – 90)	2-Metilisoborneol (MIB)
Yoo et al ^[93]	Tratamiento térmico a 350 °C	Área específica (microporo) y volumen total de poro	Área BET (+19.4%) volumen total poro (+19.2%)	Maltooligosacárido



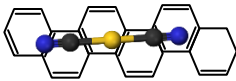
2.5.2. Modificación de CA para la adsorción de complejos de oro

Como se sabe, el estudio del proceso de adsorción de complejos de oro sobre CA ha sido un tema ampliamente estudiado y abordado desde distintas aristas. Dentro de la literatura se han realizado diversas modificaciones a las propiedades del CA con la finalidad de determinar su influencia en el proceso de adsorción. Se han evaluado algunas características tales como la influencia de grupos oxigenados, el volumen total de poro, el volumen de microporo, la disponibilidad de área específica entre otros factores ^[94, 95, 96, 97] en general las características físicas y químicas del CA.

Por citar algunos ejemplos, se ha llevado a cabo tratamientos a temperaturas de 800 °C bajo un flujo de nitrógeno seguido de un tratamiento ácido (HCl), esterificación con metanol, extracción de tolueno y oxidación mediante HNO₃ sobre carbones activados provenientes de distintos precursores en la adsorción de aurocianuro de potasio (K[(AuCN)₂]). Concluyendo que tanto las características de cada una de las muestras así como una cantidad suficiente de sitios básicos dictarán la capacidad global de adsorción ^[98]. Lo cual está de acuerdo con estudios previos ^[99, 100] con respecto a la importancia de los grupos básicos, en específico del tipo pirona, los cuales se cuestiona si intervienen directamente en el mecanismo de adsorción de [Au(CN)₂]⁻ actuando como una fuente o en la repartición de electrones π en las estructuras poliaromáticas en la superficie de carbones activados.

Por otra parte, también se ha reportado la implementación de un CA impregnado con azufre, el cual fue preparado utilizando coque de petróleo con alto contenido de azufre como materia prima. Donde se observó una mejoría en la capacidad de adsorción del orden de 2,25 veces más que un carbón activado convencional, además de notar que la densidad de adsorción de [Au(CN)₂]⁻ incrementó al aumentar la temperatura, sugiriendo así adsorción química (quimisorción), atribuida a la formación de S-Au-CN sobre la superficie a través de enlaces covalentes entre el átomo de oro y el azufre en la estructura molecular del CA ^[101].

Al igual que los ejemplos anteriores, existe un estudio enfocado en la investigación de los efectos en la variación de las características de la estructura porosa de CA, además de estudiar la adsorción en sitios hidrofílicos e hidrofóbicos mediante el uso de alcoholes para desplazar las especies de cianuro tanto de oro como de plata de la superficie del CA mediante adsorción competitiva en los planos basales del carbón. A partir de este estudio se concluye que la adsorción de especies iónicas de oro y plata sobre CA se correlaciona con el volumen total de poro en especial



para CA derivados de carbón mineral en comparación con aquellos de precursores de cáscara de coco, esto debido a diferencias en la distribución de tamaño de poros ^[95].

2.6. Adsorción de oro sobre carbón activado

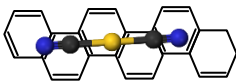
La adsorción de oro sobre CA ha sido un tema ampliamente estudiado a lo largo del tiempo dadas las ventajas que exhibe en comparación con otros materiales adsorbentes, sin embargo, y a pesar del interés en el estudio de este proceso, existe mucha controversia en cuanto al mecanismo por el cual los complejos de oro son adsorbidos por el material adsorbente.

En general, la principal diferencia entre los mecanismos hasta ahora reportados es que algunos autores mencionan que el complejo de oro $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ se convierte en AuCN o en alguna otra especie irreversible adsorbida. Es importante mencionar que la controversia entre los distintos mecanismos yace en que todos los autores han utilizado distintas muestras de carbón activado, más allá de otras condiciones de operación como pH de la solución, concentración inicial y tratamientos al material.

En base a los ejemplos mencionados con anterioridad, la complejidad en poder establecer algún mecanismo por el que los complejos de oro sean adsorbidos se dificulta dada las características y condiciones de cada experimentación. Debido a que los diversos estudios realizados no presentan las mismas condiciones de estudio es difícil poder comparar resultados y así homologar las conclusiones. En la actualidad se han propuesto cuatro mecanismos para la adsorción de complejos de oro: 1) Modelo ion par, 2) Adsorción como $\text{M}^{n+} [\text{Au}(\text{CN})_2]_{n+}$ seguido de reducción parcial, 3) Adsorción como $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ seguido de una degradación parcial a AuCN y 4) Adsorción sobre lámina gráfica ^[102, 103, 104].

2.6.1. Modelo ion par

El primer mecanismo de adsorción establece que la adsorción de complejos depende de la concentración y carácter del catión espectador (M^{n+}) presente en la solución. En la investigación se estudia los efectos de la adición tanto de cloruro de sodio (NaCl) como cloruro de calcio (CaCl_2), y propone que la presencia de distintos cationes espectadores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) mejorarán la capacidad de adsorción de estos complejos, siendo el complejo dicianoaurato de calcio ($\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$) el más estable ^[105].



Aunado a esto se ha establecido que la adsorción de especies cianuradas de plata son adsorbidas en un intervalo de pH de 11 – 11.5, aunque a concentraciones equimolares (Au y Ag) los complejos de oro son adsorbidos mayoritariamente. Resaltando que la presencia de iones Ca^{2+} y Na^+ incrementa la adsorción de cianuros de plata $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.^[106]

2.6.2. Adsorción como $\text{M}^{n+} [\text{Au}(\text{CN})_2]_{n+}$ seguido de reducción parcial

Por otra parte se ha sugerido mediante análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) que la etapa inicial del proceso involucra la adsorción del complejo menos soluble $(\text{M}^{n+} [\text{Au}(\text{CN})_2]_n)$ ^[107], que de acuerdo a reportes anteriores^[105, 108] sería más favorable con iones Ca^{2+} , seguido de una etapa de reducción; dentro de la cual parte del $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ es convertida en una especie irreversible (AuCN_x). Sin embargo, también se ha reportado que la adsorción de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ^[104, 108, 109], se lleva a cabo de manera intacta sin sufrir ninguna transformación química^[110, 111].

2.6.3. Adsorción como $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ seguido de una degradación parcial a AuCN

En contraparte, se observó que el carbón activado puede exhibir un comportamiento similar al de una resina de intercambio iónico y a su vez ser capaz de oxidar complejos de cianuro por oxígeno quimisorbido^[109].

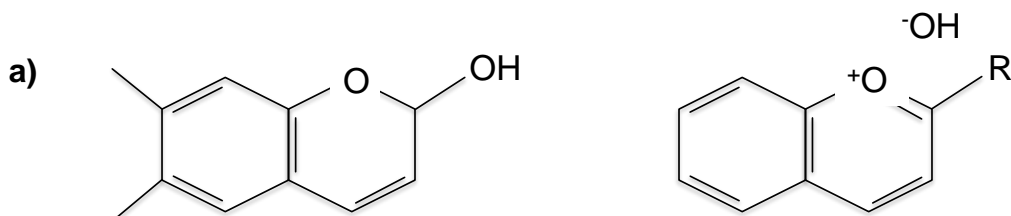
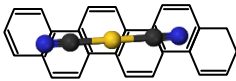


Figura 2.9. Esquema representativo del mecanismo propuesto por Tsuchida & Muir (1986)^[109]

Atribuyendo el comportamiento de intercambio iónico al grupo benzopireno (Figura 2.9), siendo los sitios para un intercambio iónico los grupos carboxilo y fenólico. Estableciendo que estos sitios actúan como búffer en la superficie del CA y co-adsorben cationes junto con los complejos de cianuro. Por consiguiente, sugieren un mecanismo en el cual la adsorción de complejos de oro $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ se lleva a



cabo mediante un intercambio iónico seguido por una descomposición oxidativa parcial a una especie insoluble AuCN.

2.6.4. Adsorción sobre lámina gráfica

Por último se ha sugerido que el anión $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ es adsorbido sin ningún cambio o reacción química en su forma lineal (N{C-Au-C}N) de forma paralela a las láminas gráficas del carbón ^[112]. Esta idea ha sido apoyada por distintos autores ^[110] quienes sugirieron que la estructura gráfica del carbón activado juega un papel dominante en el mecanismo de adsorción, además de que los grupos funcionales oxigenados parecieran no tener un efecto significativo.

A su vez, se demostró mediante técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) un proceso de transferencia de carga de la superficie del CA hacia el átomo de oro (Figura 2.10) ocurriendo la adsorción del complejo de manera paralela a la estructura gráfica ^[99], de esta manera apoyando lo establecido en estudios previos ^[110, 112].

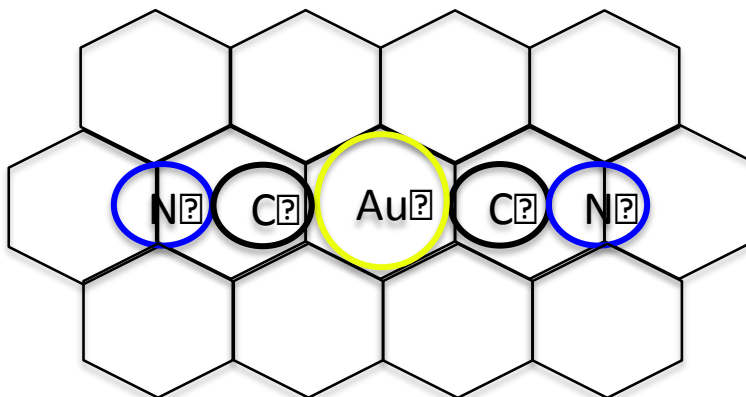
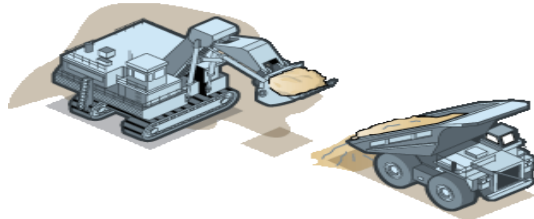
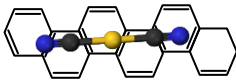


Figura 2.10. Mecanismos C – $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ propuesto por Jones et al (1988) ^[112] para la adsorción de complejos de oro.

Este último mecanismo de adsorción pareciera ser el más aceptado dentro de la literatura, aunque como en todos los mencionados anteriormente continúa la duda en establecer un mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción de complejos de oro. Sin embargo, en general la principal diferencia entre los mecanismos recae en si el complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ realmente se adsorbe en la estructura gráfica o si el catión en solución juega un papel importante. Sin embargo estos modelos de mecanismos de adsorción serán útiles para explicar los resultados de este trabajo.



Capítulo 3

3.1. Justificación

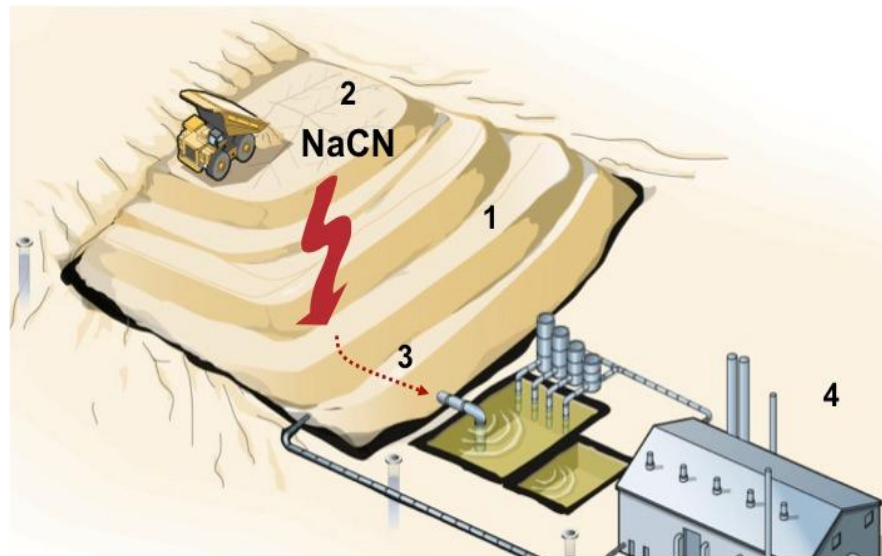
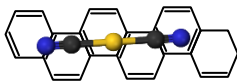


Figura 3.1. Proceso de extracción de oro mediante lixiviación con cianuro de sodio (NaCN)
1.- Pila de lixiviación ; 2.- Solución lixivante (NaCN) ; 3.- Licor de Lixiviado 4.- Proceso en Planta ^[42]

Hoy en día, una problemática que afronta la industria minera es la recuperación de oro de soluciones con concentraciones diluidas del mismo. Esto surge como consecuencia del lavado del PAD, derivado de lo que se conoce como actividades de cierre de mina.

Esta actividad de lavado del PAD se realiza una vez terminado el uso del mismo con la finalidad de poder obtener concentraciones remanentes del metal y posteriormente ser recuperado, sin embargo las concentraciones que generalmente son encontradas son menores a 10 $\mu\text{g/L}$. Derivado de este problema, la búsqueda de alternativas para poder dar solución a esta situación ha emergido como algo imperativo. Una alternativa podría ser la adsorción de oro mediante CA.



3.2. Motivación del estudio

Debido a las bajas concentraciones de oro en el cierre de mina, procesos tales como la cementación con zinc no son viables debido al requerimiento de concentraciones mayores de oro a las encontradas en los lavados. Por ende, la aplicación de carbón activado en la recuperación de este metal a partir de concentraciones diluidas surge como una alternativa viable.

Si bien el conocimiento y estudio en la recuperación de oro mediante CA no es algo nuevo, el estudio acerca del comportamiento del proceso de adsorción de este metal en concentraciones diluidas ($\mu\text{g/L}$) no ha sido previamente reportado. En concreto, todos los estudios han reportado el uso de concentraciones de oro en el orden de mg/L (ppm). Por otro lado, la modificación de CA ha sido vastamente estudiada: en el caso particular del oro diversas modificaciones se han realizado con la finalidad de determinar los efectos que conllevan sobre el proceso de adsorción.

Por consiguiente, en el presente trabajo se pretende abordar la problemática que afronta la industria minera con el objetivo de poder recuperar oro de soluciones diluidas mediante la implementación de CA de carácter básico como material adsorbente.

3.3. Hipótesis

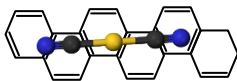
El incremento de la basicidad de la superficie del carbón activado aumentará los sitios de carga positiva, lo cual aumentará la capacidad de adsorción de los complejos de oro de carga negativa aun a concentraciones diluidas.

3.4. Objetivo general

Determinar la factibilidad de adsorber complejos de oro mediante CA granular de carácter básico de soluciones muy diluidas ($< 10 \mu\text{g/L}$).

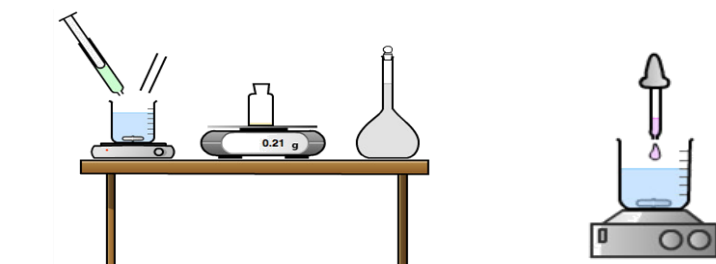
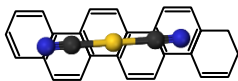
3.5. Objetivos específicos

- i. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas del material adsorbente mediante técnicas de fisorción de nitrógeno, titulaciones potenciométricas, determinación del punto de carga cero, contenido de cenizas, y relacionar las propiedades del material con el proceso de adsorción.



Justificación, Hipótesis y Objetivos

- ii. Modificar químicamente el carbón activado con la finalidad de obtener grupos funcionales nitrogenados sobre la superficie y así aumentar la basicidad de la superficie del mismo.
- iii. Determinar mediante isotermas de adsorción a pH 10 – 12 la capacidad de adsorción de compuestos de coordinación de oro a concentraciones en el equilibrio menores a 20 $\mu\text{g/L}$ utilizando material modificado y sin modificar.
- iv. Determinar la capacidad de adsorción de compuestos de coordinación cuando el pH de la solución es ajustado con NaOH y con cal comercial.
- v. Determinar el efecto del tamaño de partícula del CA en la velocidad de adsorción de oro.



Capítulo 4

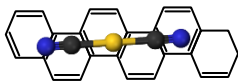
4.1 Materiales y reactivos

Reactivos: Todos los reactivos utilizados durante la experimentación fueron de grado analítico. Para la preparación de soluciones se empleó agua desionizada (17.5 MΩ·cm). En las soluciones se utilizó un estándar de oro de referencia (1000 mg/L) de la marca AccuTrace™, asimismo se empleó cianuro de sodio granular (NaCN) con pureza de 99.9% marca J.T. Baker a una concentración de 100 mg/L. El ajuste de pH se llevó a cabo mediante una solución de NaOH 0.1 N y HCl 0.1 N marca J.T. Baker así como con cal (CaO) comercial. En lo que respecta al análisis de las muestras, se utilizó metil isobutil cetona (C₆H₁₂O) de pureza ≥ 99.5% marca Sigma Aldrich como solvente orgánico con la finalidad de separar la fase orgánica de la acuosa y poder así llevar a cabo el análisis de las muestras. Finalmente, para llevar a cabo la modificación química del CA se utilizó una solución de cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil-) trimetilamonio (C₆H₁₅Cl₂NO) al 60% en peso marca Sigma Aldrich.

Materiales: Se utilizaron cuatro distintos tipos de carbón activado (Tabla 4.1). Previo a su uso, los cuatro CA fueron tamizados a un número de malla de 12 x 35 (1680 μm x 500μm) y posteriormente fueron lavados con agua desionizada para eliminar las partículas finas presentes en los materiales. Una vez terminado el lavado, los carbones se secaron durante 24 horas a una temperatura de 100 °C en una estufa de precisión marca Thermo Scientific modelo Precision, y finalmente se envasaron en botes de plástico para su posterior uso.

Tabla 4.1 – Muestras de carbón activado granular

Etiqueta	Carbón	Precursor	Distribuidor
F400	Filtrisorb® 400	Carbón Bituminoso	Calgon
Madera	Clarimex VG	Madera	Clarimex
Coco	CG1000	Cáscara de Coco	Clarimex
Carboro	Carboro	Concha de Coco	Carbotecnia



4.2 Caracterización fisicoquímica de carbones activados

4.2.1. Determinación de área específica y distribución del tamaño de poros

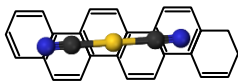
El área específica así como la distribución de tamaño de poro de los carbones activados se determinaron mediante isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K empleando el analizador ASAP 2020 de marca Micrometrics. La determinación del área específica se realizó mediante la ecuación de Brunauer – Emmet – Teller (BET), mientras que la distribución de tamaño de poros se determinó por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT)

4.2.2. Determinación del punto de carga cero

El punto de carga cero (PPC) fue determinado en base a la siguiente metodología: Aproximadamente una masa de 100 mg de carbón activado se mantuvo en contacto mediante agitación constante durante 12 h con 50 mL de solución de NaCl 0.01 M. Una vez terminado el tiempo de contacto, la mezcla fue colocada en la tituladora automática marca Mettler Toledo modelo T70 y evaluada en un intervalo de pH de 3 a 11. El análisis de los datos se realizó mediante el software SAEIUS[®] y finalmente se graficó la carga superficial Q (mmol/g) vs pH para obtener el PCC.

4.2.3. Química superficial de carbones activados

La determinación de los grupos funcionales presentes en los carbones activados se realizó mediante titulaciones potenciométricas bajo el siguiente esquema de trabajo: Una masa de 100 mg de carbón activado en polvo se puso en contacto con 50 mL de solución de NaCl 0.01 M. La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 12 h previo a su análisis; una vez terminado el periodo de agitación, la mezcla fue colocada en la tituladora automática (Mettler-Toledo T70) y la titulación se realizó mediante el software LabX for Titrator. Antes de comenzar la titulación la solución fue saturada con nitrógeno gas para evitar la disolución de CO₂, una vez concluido el primer paso se procedió a calibrar el electrodo de pH para posteriormente llevar a cabo la titulación en un intervalo de pH de 3 a 11. El análisis de los resultados se logró mediante el software SAEIUS[®] el cual proporciona la carga superficial del CA con respecto del pH, así como la concentración de los grupos funcionales respecto a su pKa.



4.3 Modificación de carbón activado

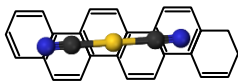
Con la finalidad de dar cumplimiento a los objetivos planteados en el presente trabajo, se procedió a realizar la modificación del material F400. La modificación del material se llevó a cabo de dos maneras: la primera consistió en una modificación química empleando una solución de cloruro (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio, mientras que la segunda modificación implicó un tratamiento térmico bajo una atmósfera inerte. Los métodos de modificación se realizaron de acuerdo a lo especificado en las siguientes secciones.

4.3.1. Tratamiento químico

Para la modificación química del material se tomó como base lo establecido por Hou et al., 2013, para lo cual una masa total de 1.5 g de carbón F-400 fue puesta en contacto con una solución de cloruro (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio. La modificación comenzó por ajustar agua desionizada a un pH aproximadamente de 12, posteriormente se adicionó la masa de carbón así como el volumen de solución química, de acuerdo a las siguientes concentraciones: 206, 103, 10.2 y 3.42 mM. La mezcla se dejó agitación durante 24 h. Terminadas las primeras 24 horas, se realizó la medición de pH de la mezcla para después ser ajustado a un valor aproximado de 12 manteniendo la mezcla en agitación y calentada a una temperatura de 35 °C durante 48 hrs. Terminado el periodo de 48 horas, el pH se ajustó a un valor de 6.8 – 7. Una vez terminado el ajuste el carbón fue lavado tres veces con agua desionizada y después con alcohol isopropílico. Una vez terminado el lavado, el carbón fue secado a una temperatura de 50 °C durante 24 horas para posteriormente ser envasado en un frasco de vidrio y almacenado en un desecador.

4.3.2. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se realizó empleando un reactor tubular (Carbolite Panasonic), en el cual se colocaron aproximadamente 20 g de carbón activado F400. El tratamiento inició calentando la muestra con una rampa de temperatura de 10 °C por minuto partiendo de la temperatura ambiente hasta alcanzar gradualmente 800 °C. Una vez alcanzada la temperatura deseada esta se mantuvo durante una hora, después de la cual se procedió el proceso de enfriamiento. Este tratamiento se realizó bajo un flujo de 0.5 L/min de una mezcla de gas compuesta de 98% He y 2% H₂.



4.4 Estudio del proceso de adsorción

4.4.1. Puntos de adsorción

Con la finalidad de evaluar las capacidades de adsorción de los cuatro materiales, se llevaron a cabo puntos de adsorción a manera de comparación. Para lo cual se preparó una solución stock de oro a una concentración de 5 mg Au/L a pH 11, ajustando el pH mediante cal (CaO) o hidróxido de sodio (NaOH). Una masa de carbón activado de aproximadamente 50 mg se puso en contacto con 100 mL de solución durante tres días a 25 °C dentro de una incubadora orbital (SEV modelo INO 650 V7) en agitación constante de 110 – 120 rpm. Se tomó muestra durante los tres días y posteriormente el análisis se llevó a cabo mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente. La capacidad de adsorción a distintos días fue calculada mediante el siguiente balance ^[113]:

$$q = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f - \sum_{i=1}^n V_i C_i}{m} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

q = capacidad de adsorción (mg/g)

m = masa de adsorbente (g)

V₀ = Volumen inicial (L)

C₀ = Concentración inicial (mg/L)

V_f = Volumen final (L)

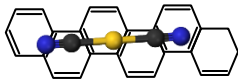
C_f = Concentración final (mg/L)

V_i = Volumen de la muestra número *i* (L)

C_i = Concentración de la muestra número *i* (mg/L)

4.4.2. Isotermas de adsorción

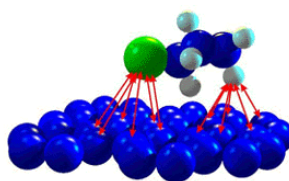
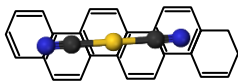
Los experimentos de equilibrio de adsorción se llevaron a cabo empleando una masa de adsorbente de aproximadamente 15.2 mg en contacto con un volumen total de solución de 95 mL. Primeramente se preparó una solución stock de oro de 1 mg/L en un volumen de 50 mL, de la cual se tomaron distintas alícuotas para alcanzar las concentraciones requeridas de oro y aforándose con solución de NaCN hasta alcanzar 100 mL, tomándose como blanco 5 mL. Los experimentos se mantuvieron dentro de una incubadora orbital (SEV modelo INO 650 V7) a una temperatura de 25 °C y en agitación constante de 110 – 120 rpm por 24 horas. El pH de las soluciones (10, 11, 12) fue solamente ajustado al comienzo de la experimentación. La capacidad de adsorción de los materiales se llevó a cabo mediante un balance de masa (Ec. 1). El análisis de las muestras se realizó



mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito en un equipo de marca Varian, empleándose un espectrofotómetro 240 Z AA y un atomizador de tubo de grafito GTA 120.

4.4.3. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se realizaron utilizando una masa de carbón activado de aproximadamente 8 mg en contacto con un volumen de solución de 50 mL que contenía 10 μg de oro por litro. La experimentación se llevó a cabo bajo agitación constante de 110 – 120 rpm dentro de una incubadora marca SEV modelo INO 650 V7 a una temperatura de 25 °C. Se recolectó muestra de experimentos sacrificables a los 5, 10, 20, 40 min y a las 1, 2, 4, 6, 9, 12, 18, 24, 30, 36, 42 y 48 horas. El análisis de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito en un equipo de marca Varian, empleándose un espectrofotómetro 240 Z AA y un atomizador de tubo de grafito GTA 120.



Capítulo 5

5.1. Caracterización de carbones activados

5.1.1. Caracterización física de carbones activados

En la Tabla 5.1 se resumen resultados obtenidos a partir de las aproximaciones BET y DFT en relación al área específica y volumen en poro.

Tabla 5.1 – Características físicas de carbones activados mediante fisiorción de N₂

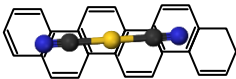
Muestra	A _{BET} ¹ (m ² /g)	V _{Total} ² (cm ³ /g)	V _{micro} ² (cm ³ /g)	V _{meso} ² (cm ³ /g)	V _{micro} (%)
F400	905.08	0.440	0.277	0.100	63
Madera	797.11	0.363	0.144	0.086	40
Coco	534.63	0.217	0.174	0.015	80
Carboro	299.44	0.121	0.107	0.004	88

¹ BET.- Datos obtenidos a partir de la Teoría BET – Brunauer, Emmett and Teller

² DFT.- Datos obtenidos a partir de la Teoría de la Densidad Funcional

Como se comentó en la sección anterior, al inicio se estudiaron cuatro distintos CA provenientes de distintos precursores (Tabla 4.1). En la Tabla 5.1 se puede observar que los cuatro CA exhiben propiedades muy distintas, lo cual indica la heterogeneidad de los mismos. El CA F400 exhibe en su composición un mayor volumen total de poro y un área más grande en comparación con las demás muestras, llegando a ser aproximadamente cuatro veces mayor que lo mostrado por la muestra Carboro.

El análisis del volumen de poro de los CA es un aspecto importante y de consideración en el proceso de adsorción. Para el caso específico de la adsorción de compuestos de oro sobre carbón activado algunos reportes [94, 95, 96, 114] indican que el volumen total de poro presente en el CA es un factor importante en dicho proceso, estableciendo que la mayor parte de la adsorción se lleva a cabo dentro de los microporos. Cabe resaltar que aún cuando el F400 presenta valores superiores a los demás CA, su porcentaje de microporo es menor en comparación



con las muestras Coco y Carboro. Esta característica microporosa exhibida por las muestras anteriores es representativa de CA's manufacturados a partir de un precursor como el coco. En la práctica, el empleo de este tipo de CA provee propiedades como microporosidad así como alta dureza y resistencia a la abrasión [115, 116, 117]

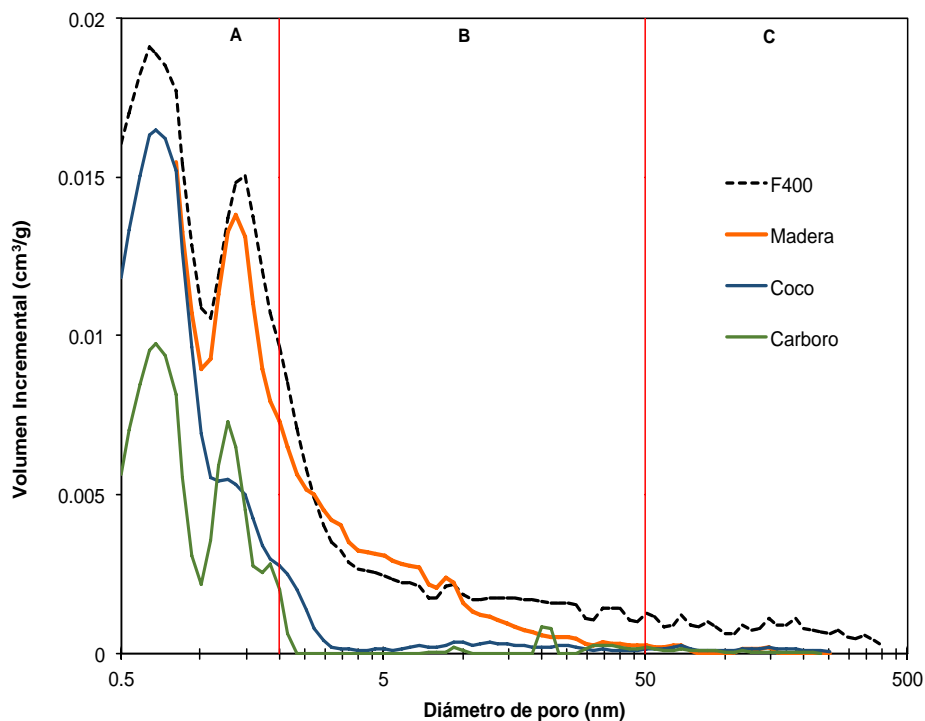
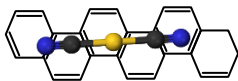


Figura 5.1. Distribución de tamaño de poro de CA a partir de distintos precursores.
A) Microporo (< 2 nm) B) Mesoporo (2 – 50 nm) C) Macroporo (> 50 nm)

Por otro lado, realizando un análisis más a detalle (Figura 5.1.) se puede observar una distribución bimodal, corroborando primero que el volumen total de poro se compone mayoritariamente de microporos (< 2 nm) para los cuatro distintos CA, asimismo se denota la presencia de ultramicroporos, aquellos con diámetro menor a 0.7 nm, en el caso de F400, Coco y Carboro y supermicroporo con diámetro entre 0.7 y 2 nm en el caso de los cuatro CA. Aún cuando los cuatro materiales presentan valores muy distintos en cuanto al volumen total de poros, las muestras “Coco” y “Carboro” están constituidas por un porcentaje elevado de microporos ($\geq 80\%$).

Esta distribución de tamaño de poro representa la estructura interna del carbón, lo cual es importante dado que se encuentra relacionado con la cinética y capacidad de adsorción. Por lo tanto y en base a las características antes mencionadas, se



esperaría que las muestras “Coco” y “Carboro” exhiban la mayor capacidad de adsorción de los compuestos de oro debido a la composición microporosa que muestran [95, 118, 119].

Tabla 5.2 – Análisis de área externa y de microporo para carbones activados

Muestra	Área Microporo (m ² /g)*	Área Superficial Externa (m ² /g) *	A _{BET} / A _{micro} (%)
F400	561.76	343.32	62
Madera	489.63	307.48	61
Coco	414.89	119.73	77
Carboro	248.85	50.59	83

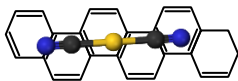
* t-plot .- Datos obtenidos a partir del método t-plot

A_{BET} / A_{micro} .- Relación del porcentaje del área en microporo con respecto el área BET

Como se observa en la Tabla 5.2 el área que representan los microporos en los cuatro distintos materiales constituye más de la mitad del área total del material, siendo en el caso de los materiales a base de coco un porcentaje elevado. Esto corrobora la microporosidad de estas dos muestras sugiriendo que más allá de la disponibilidad de área externa del material y dadas las dimensiones del complejo de oro (1 nm x 0.55 nm) [94, 118, 119], el área que abarcan los microporos sea un papel determinante para la adsorción del mismo. Esto debido a que el proceso puede llevarse en dos etapas, una sobre la misma superficie externa mientras que la segunda involucraría una difusión del compuesto de oro hacia el área disponible en los poros, determinando así que la mayor parte del proceso se llevaría a cabo en los microporos.

Por otro lado, el F400 exhibe una mayor área (> 900 m²/g), aproximadamente tres veces mayor en comparación con la muestra Carboro (299 m²/g). Como se abordó en secciones anteriores (2.6.4.), dentro los mecanismos propuestos en la literatura para la adsorción de complejos de oro se plantea la idea acerca del rol que juega el área total del material.

Sobre esta base, se esperaría que el adsorbente que exhiba el valor más alto de área sería aquel que muestre la mayor capacidad de adsorber. Esto se relaciona con la disponibilidad de área que se tiene y la posibilidad de que el complejo de oro sea adsorbido sobre la lámina gráfica, sin sufrir ningún cambio, mediante interacciones π (pi) entre la superficie del material y el átomo de oro, por lo cual a valores altos de área específica se esperaría que la capacidad de adsorción fuera la más alta.



5.1.2. Caracterización química de carbones activados

De manera conjunta al análisis físico de los materiales, los CA se caracterizaron químicamente con la finalidad de poder relacionar ambas propiedades con el proceso de adsorción. Primeramente se llevó a cabo un análisis elemental de los CA para conocer la composición de cada uno (Tabla 5.3).

Tabla 5.3 – Análisis elemental de muestras de carbón activado de distintos precursores

Muestra	*C (%)	*H (%)	*O (%)	*N (%)	Ceniza (%)
F400	61.11	ND	30.13	2.77	6
Madera	66.20	ND	28.4	1.68	3.7
Coco	65.65	ND	29.76	1.00	3.6
Carboro	57.7	ND	37.99	3.25	1.6

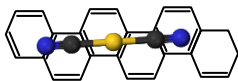
* Porcentaje expresado en promedio mediante triplicado de muestra

* ND – No Detectable

Se puede observar una variación en los porcentajes obtenidos para cada uno de los elementos C ($\pm 8.5\%$), O ($\pm 9.59\%$) y N ($\pm 2.25\%$), estas variaciones entre las muestras pueden deberse a factores tales como: 1) la composición elemental del material precursor del que están hechos, dado que todas las muestras provienen de distintos materiales la composición intrínseca del material base tendrá efecto en la composición del CA y 2) el proceso de activación llevado a cabo para la elaboración del mismo. Sea de una manera física o química, el proceso tendrá repercusiones principalmente en el contenido de ceniza así como en el porcentaje de carbono en el CA.

Por otro lado, es importante evaluar el contenido de ceniza presente en los materiales, ya que esta fracción representa la parte inorgánica, inerte, amorfa e indeseable en el material. Un alto porcentaje de ceniza da lugar a la formación de grupos hidrofílicos sobre el carbón activado asimismo reduce la dureza del material y puede llegar a afectar la capacidad de adsorción. Los contenidos de ceniza que presentan los distintos CA se encuentran dentro de los intervalos reportados en la literatura para muestras a partir de los mismos precursores, resaltando que en la mayoría de los casos se encontraron por debajo de lo publicado [95, 97, 119, 120]. Para el caso de los CA manufacturados a partir de un precursor como coco los bajos valores de ceniza representan una característica deseada en la aplicación industrial.

Desde otro punto de vista el conocimiento acerca de los grupos funcionales presentes en el CA resulta imperativo con la finalidad de poder relacionar las características del material con el proceso de adsorción. La identificación de



grupos funcionales ácidos de las muestras se llevó a cabo mediante titulaciones potenciométricas. De acuerdo al análisis de distribución de los pKa's (Figura 5.2.), los grupos presentes corresponden a los del tipo carboxilo, lactona y fenol; mismos que presentan los siguientes valores respectivamente: carboxilo (3 – 6), lactona (7 – 9) y fenol (8 – 11) ^[121].

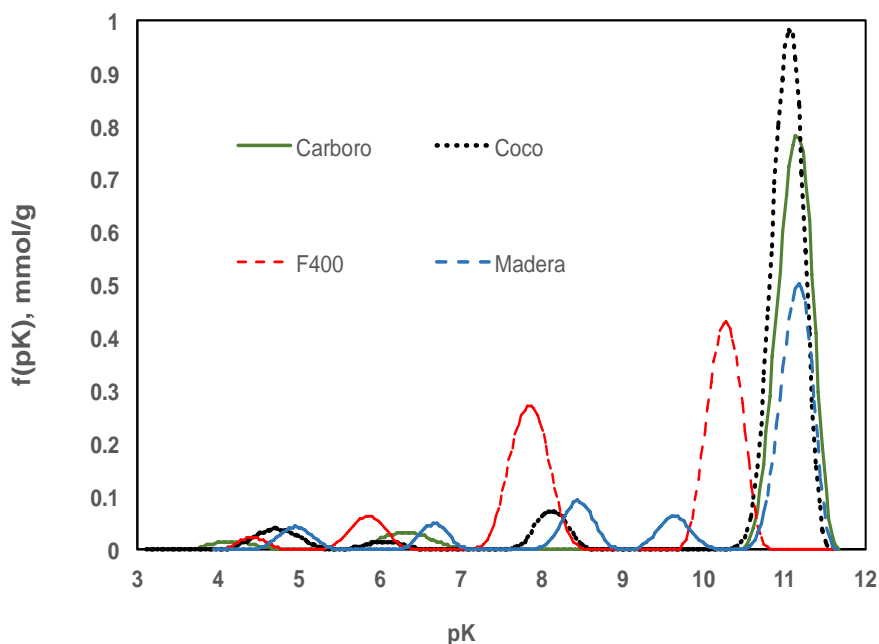
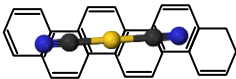


Figura 5.2. Distribución de grupos funcionales ácidos con respecto a su pKa.

Dentro de la tabla 5.4 se enlistan los grupos funcionales así como su cuantificación. La diferencia en la cantidad de grupos hidroxilo (R – OH) presente en las muestras “Coco”, “Carboro” “Madera” y “F400” puede deberse a la composición del material precursor del que fueron fabricados. Dado que Coco y Carboro proceden de residuos lignocelulósicos, la concentración de este grupo podría deberse a la presencia de polímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina).

Tabla 5.4 – Identificación de grupos funcionales presentes en los distintos CA

Muestra	Carboxilo (mmol/g)	Lactona (mmol/g)	Fenol (mmol/g)
F400	0.041	0.164	0.222
Madera	0.039	0.042	0.271
Coco	0.030	0.033	0.417
Carboro	0.028	---	0.477



Por otro lado, es importante el conocimiento del comportamiento de la distribución de carga del adsorbente en función del pH; esto con la finalidad de saber la carga que presenta el material a un valor específico de pH, lo que a su vez dará información del comportamiento que presentan los grupos funcionales presentes en el material.

Además es importante conocer el PCC de los mismos (Figura 5.3.), recordando que cuando el CA entra en contacto con el medio acuoso se lleva a cabo una mezcla de ácidos y bases débiles, así dependiendo de la cantidad de grupos funcionales y la fuerza de las bases y ácidos correspondientes se alcanzará un equilibrio en el pH, valor al cual la carga neta del material es cero (neutra). De los cuatro CA analizados el F400 es quien exhibe el menor PCC (9.44), sin embargo muestra una mayor densidad de cargas positivas en comparación con los demás CA.

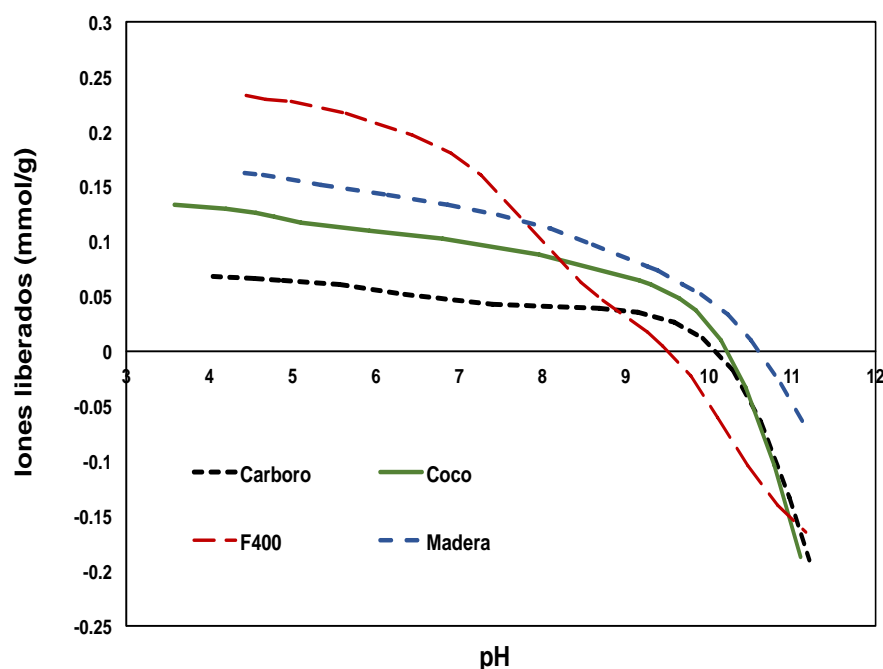
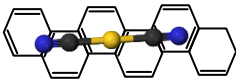


Figura 5.3. Análisis de la distribución de carga para los cuatro distintos CA
PCC: 1)F400 – 9.44 2)Madera – 10.51 3)Coco – 10.15 4) Carboro – 10.28

Debido a las condiciones a las cuales se llevó a cabo la adsorción del complejo de oro en el presente estudio ($\text{pH} \geq 10$), el F400 es el material que exhibe una carga negativa superficial incluso a pH menor de 10. En contraste, los demás CA llegan a exhibir cargas superficiales positivas entre pH 10 y 10.5.



Es de importancia tomar en cuenta que la presencia de cargas negativas sobre la superficie del adsorbente puede repeler el adsorbato $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ lo que podría sugerir que bajo las condiciones experimentales las fuerzas de atracción electroestática no surgen como un posible mecanismo de adsorción de complejos de oro sobre CA. No obstante el campo eléctrico que es inducido por la carga de la superficie del adsorbente puede actuar sobre los iones en solución, en específico con los cationes en solución provenientes del ajuste de pH; en consecuencia la concentración de estos incrementa en la proximidad de la superficie del sólido dando paso a la formación de la doble capa, lo cual podría neutralizar la carga del adsorbente permitiendo de esta manera la interacción entre el complejo de oro, cargado negativamente y las láminas gráficas.

5.2. Punto de adsorción

Como se mencionó en la sección 4.4.1., se llevó a cabo un punto de adsorción de oro. La experimentación se realizó a pH 11 ajustando el medio de trabajo mediante NaOH o cal (CaO), este último de acuerdo a como se realiza el ajuste al proceso en planta. Con la finalidad de comparar el ajuste y observar si existen diferencias en la capacidad de adsorción de oro.

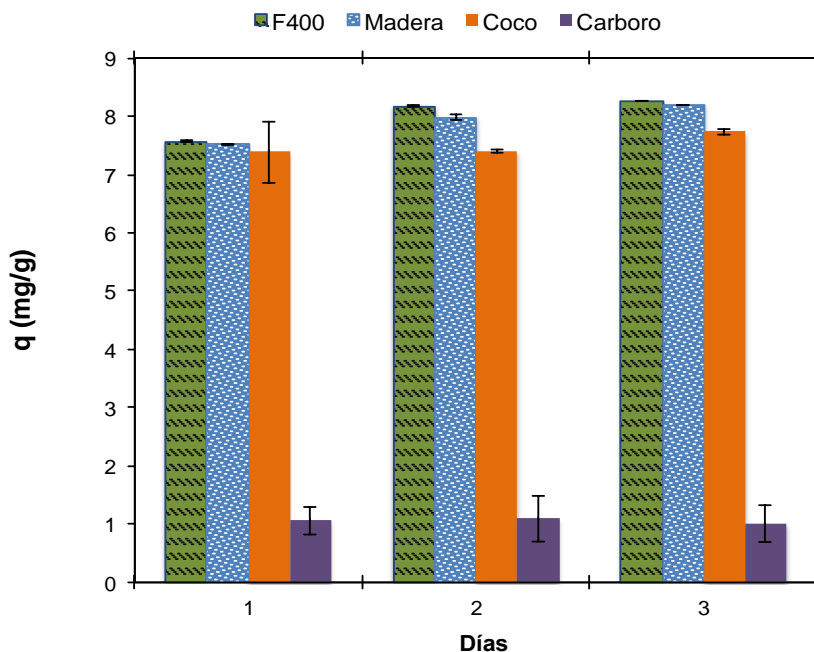
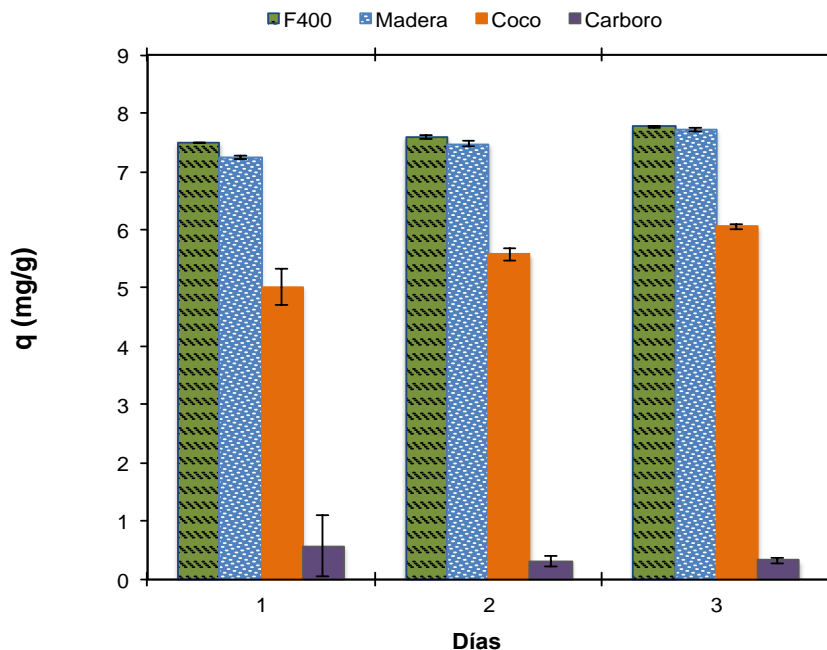
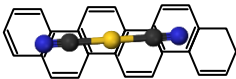


Figura 5.4. Capacidad de adsorción en distintos CA; ajuste de pH mediante CaO
pH = 11 ; $[\text{Au}] = 4.95 \text{ mg/L}$; $[\text{NaCN}] = 100 \text{ mg/L}$

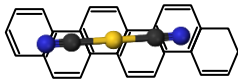


**Figura 5.5. Capacidad de adsorción en distintos CA; ajuste de pH mediante NaOH
pH = 11 ; [Au] = 4.92 mg/L ; [NaCN] = 100 mg/L**

Como se observa en las Figura 5.4 y 5.5, el material que mostró la mayor capacidad de adsorción fue el F400. De acuerdo a la distribución de carga que exhiben los CA todos presentan PCC por debajo del pH de trabajo, lo cual indica que el material estará cargado negativamente, aunque puede existir la posibilidad de que existan cargas positivas, dado que la distribución de carga se refiere a la carga neta.

El factor principal que puede influir en el proceso de adsorción es el área correspondiente a los microporos. Los resultados derivados de la comparación de cuatro distintos CA sugiere que las propiedades intrínsecas de los materiales dictan el proceso de adsorción de complejos de oro. Por ejemplo, se ha observado que tanto la estructura porosa así como la distribución del tamaño de poro son factores importantes en el control de la adsorción de oro y concluyendo que los CA de precursor de concha de coco tienen una alta selectividad por el oro debido a su estructura porosa ^[95].

En el presente estudio, a pesar de que los dos CA fabricados a partir de un precursor como el coco presentan los mayores porcentajes tanto de volumen de microporo así como de área en microporo con respecto del área BET, fueron los que exhibieron las menores capacidades de adsorción. En la práctica este tipo de



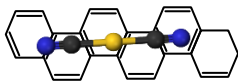
CA son utilizados debido a su alta dureza además de sus características microporosas.

Para el caso de las muestras Coco y Carboro, ambas exhibieron la mayor cantidad (mmol/g) de grupos fenólicos, 0.417 y 0.477 respectivamente, siendo aproximadamente dos veces mayor con respecto de la muestra F400 y Madera. De acuerdo a lo establecido en estudios previos ^[109] estas dos muestras exhibirían un comportamiento tipo resina de intercambio iónico, donde el complejo de oro sería adsorbido vía intercambio aniónico con los OH^- para posteriormente dar paso a la formación de compuestos insolubles de oro. Si este escenario fuera correcto las capacidades de adsorción de estas muestras serían mucho mayores en comparación con las otras dos, sin embargo se ha reportado que este proceso demuestra ser irreversible, caso contrario a lo que se ha establecido donde el proceso de adsorción de complejos de oro es totalmente reversible ^[102, 104].

Al observar tanto las características propias de los CA y los resultados obtenidos parecería que la principal vía por la cual los complejos de oro son adsorbidos estaría dado por la disponibilidad de área sobre las láminas gráficas, siendo el complejo de oro adsorbido de manera intacta ^[112]. Lo anterior aplica para el F400 debido a que tiene la mayor área específica y el cual exhibió las mayores capacidades de adsorción.

Por otro lado, la capacidad de adsorción de oro aumentó ligeramente cuando el pH se ajustó con CaO, lo cual coincide con lo establecido previamente reportado ^[105] donde se observó un aumento en la capacidad de adsorción de oro al estar presentes cationes de calcio. Considerando la distribución de carga del material y la carga negativa del complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, es evidente que se generarían fuerzas de repulsión entre el CA y el complejo, lo que hace suponer que los cationes en solución (Na^+ , Ca^{2+}) juegan un papel importante dentro del proceso de adsorción de este complejo.

De esta manera la presencia de los diferentes cationes generarían una neutralización de carga sobre la superficie del CA para poder después dar paso a la adsorción del complejo de oro de carga negativa. Ahora bien, para el caso de la muestra Coco la disminución en la capacidad de adsorción probablemente se debió en parte a la disponibilidad de área en microporos y neutralización de cargas negativas sobre el CA por parte de los cationes en solución.



5.3. Cinéticas de adsorción

El tiempo en el cual la concentración de oro ya no cambia con respecto del tiempo, se realizó cuantificando la concentración de oro en solución con respecto al tiempo. Una vez que concentraciones consecutivas mostraron que no existía variación significativa se consideró que el proceso había alcanzado el equilibrio. Como se observó en la sección anterior, el CA F400 exhibió la mayor capacidad de adsorción, por lo que los estudios de cinética se llevaron a cabo utilizando este CA. Además con la finalidad de observar el efecto del tamaño de partícula del adsorbente sobre el proceso de adsorción y el tiempo de equilibrio se llevó a cabo la experimentación empleando GAC (1.68 x 0.5 mm) y PAC (0.25 x 0.09 mm).

En el caso de la adsorción de complejos de oro sobre CA se conoce la existencia de tres mecanismos dependientes de la tasa de difusión y que han sido propuestos para determinar la adsorción de oro basado en el tiempo de contacto y la concentración de oro ^[103]. Siendo los tres mecanismos: 1) Difusión en la película: Transporte de masa del complejo de oro desde el seno de la solución a través de una capa límite que rodea a la partícula de carbón, 2) Difusión sobre el poro: Transporte de masa de las especies disueltas en la solución hacia los poros, migración de la especie sobre el poro y, 3) Difusión sobre la superficie: Migración de las moléculas adsorbidas a lo largo de las paredes internas de los poros ^[44, 122, 123].

Como se puede observar en las Figuras 5.6 y 5.7 se resaltan principalmente dos diferencias, la primera en cuanto al tamaño de CA y la segunda respecto del medio de ajuste del experimento. En primera instancia se observa que la disminución en el tamaño de CA redujo considerablemente el tiempo necesario para encontrar el equilibrio en el proceso, al pasar de 24 h en GAC a tan solo 4 h con PAC. La rápida caída de concentración en el caso específico de PAC puede deberse en parte a una mayor superficie externa en donde puede haber una mayor concentración de sitios activos expuestos para que se lleve a cabo el proceso de adsorción.

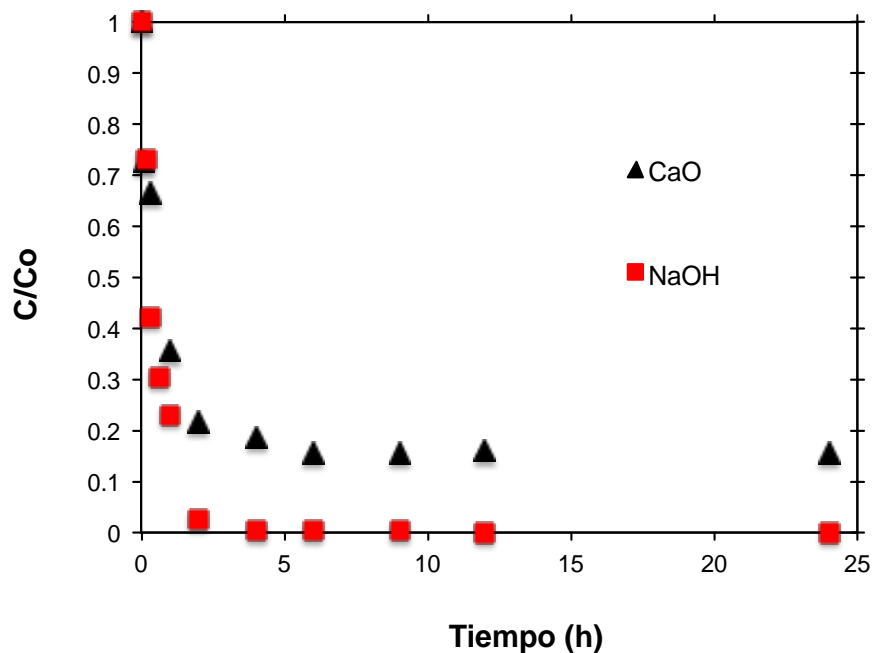
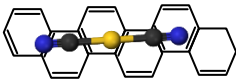


Figura 5.6. Cinética de adsorción de oro ($\text{Au}(\text{CN}_2^-)$) en agua desionizada $C_o \approx 10 \mu\text{g/L}$, 25°C , 110 – 120 rpm, PAC (0.25 x 0.09 mm), pH = 11, $[\text{NaCN}] = 100 \text{ mg/L}$

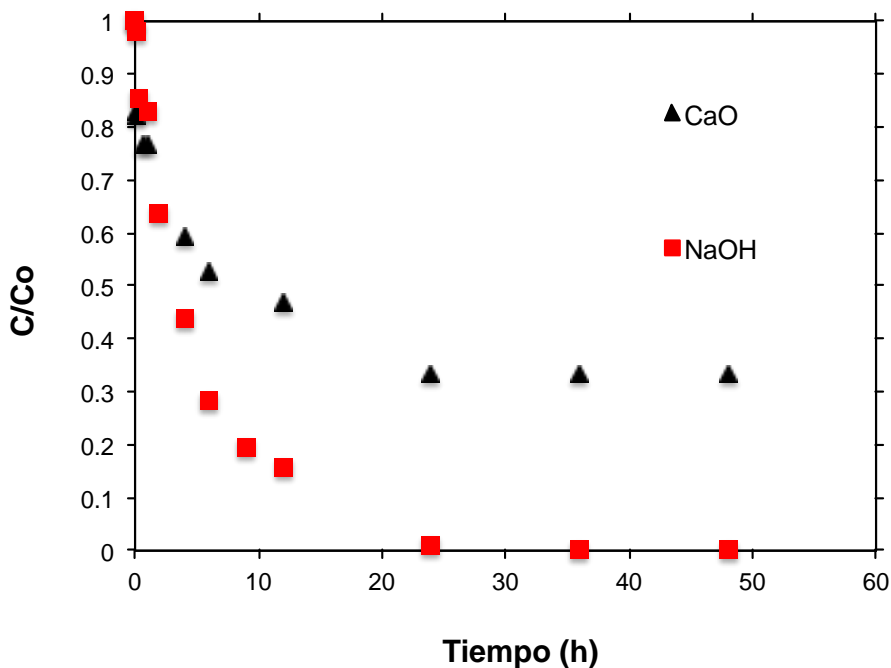
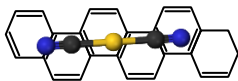


Figura 5.7. Cinética de adsorción de oro ($\text{Au}(\text{CN}_2^-)$) en agua desionizada $C_o \approx 10 \mu\text{g/L}$, 25°C , 110 – 120 rpm, GAC (1.68 x 0.5 mm), pH = 11, $[\text{NaCN}] = 100 \text{ mg/L}$



Por otra parte, con respecto del medio de ajuste empleado en la experimentación se observa que bajo un ajuste con NaOH los porcentajes de adsorción fueron cercanos a un cien por ciento en ambos casos, en comparación con el ajuste con cal comercial (CaO). Esta diferencia en los porcentajes de adsorción se debe principalmente a la composición misma que presenta la cal comercial, la cual al estar constituida por impurezas estas mismas crean un ambiente de competición por sitios activos lo cual se refleja en la disminución de la capacidad de adsorción.

Observando un poco a detalle el comportamiento de la cinética para el PAC, el mayor porcentaje de adsorción se logra en los primeros minutos, esto puede deberse a que dada la baja concentración de oro disponible en solución (10 µg/L) y una mayor superficie de contacto el complejo de oro es adsorbido predominantemente en el área externa del CA lugar donde los sitios de adsorción son más accesibles. En comparación el GAC, es posible que la difusión intraparticular de los complejos de oro tenga mayor relevancia en la cinética de adsorción de tal manera que el tiempo para alcanzar el equilibrio es mayor.

Este comportamiento fue observado previamente ^[123] basado en microtomografía, identificándose que dentro del proceso de adsorción de oro se ven involucrados fenómenos como difusión en la película y difusión sobre la superficie. Lo anterior evaluando procesos de adsorción a bajas y altas concentraciones de oro, específicamente para bajas cargas de oro se hace notar que la adsorción de oro ocurre en su mayoría en la superficie externa del CA debido a la alta disponibilidad de sitios activos presentes en la superficie. Aunado a esto, se hace hincapié que en el caso de concentraciones altas conforme la adsorción en la superficie externa se aproxima a la saturación existe una adsorción posterior a lo largo de la superficie interna del CA hasta alcanzar las profundidades del mismo, lo que requiere un transporte lento del adsorbato y por lo tanto estableciendo que la difusión sobre la superficie es la etapa limitante del proceso.

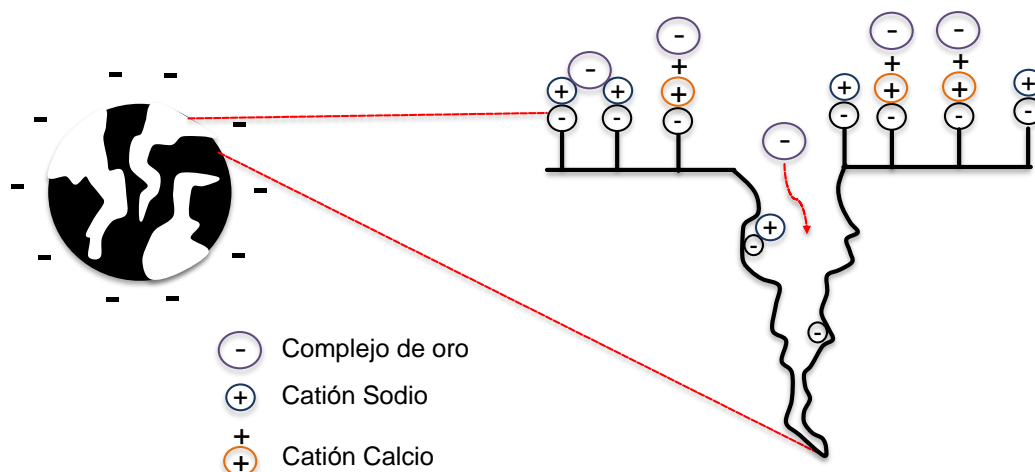
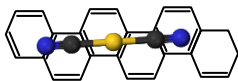


Figura 5.8. Esquema ilustrativo en la caída de concentración de oro con respecto del tiempo, considerando una rápida adsorción en sitios accesibles y difusión intraparticular.

No obstante el tiempo para lograr un equilibrio en la concentración dependerá tanto de la longitud de los poros así como de la tortuosidad del adsorbente (Figura 5.8). Como se pudo observar con anterioridad la reducción de tamaño del CA repercutió en el tiempo de equilibrio. Estos resultados sugieren que la etapa limitante en la cinética de adsorción es la difusión intraparticular.

5.4. Isotermas de adsorción

Una vez conocido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, se procedió a obtener las isotermas de adsorción con la finalidad de ver la capacidad de adsorción del CA a concentraciones menores a 100 $\mu\text{g/L}$. Para la experimentación se evaluaron distintos pH's iniciales (10 – 12) ajustando el medio mediante NaOH y cal (CaO) comercial. Esta comparación se llevó a cabo con la finalidad de observar si existía diferencia alguna en la capacidad de adsorción de oro al ajustar el pH de la solución de manera convencional como se haría en una proceso de lixiviación utilizando cal grado comercial, y de manera más controlada ajustando con NaOH. Para ambos medios de estudios en el rango de concentraciones iniciales de 10 – 100 $\mu\text{g/L}$ se realizaron duplicados. En el caso del medio ajustado con NaOH las desviaciones estándar promedio para la capacidad de adsorción fueron de 10.14, 6.91 y 7.09 ($\mu\text{g/g}$) respectivamente. Con respecto del medio ajustado con cal (CaO) grado comercial las desviaciones estándar promedio fueron 16.30, 25.99 y 13.58 ($\mu\text{g/g}$) respectivamente.

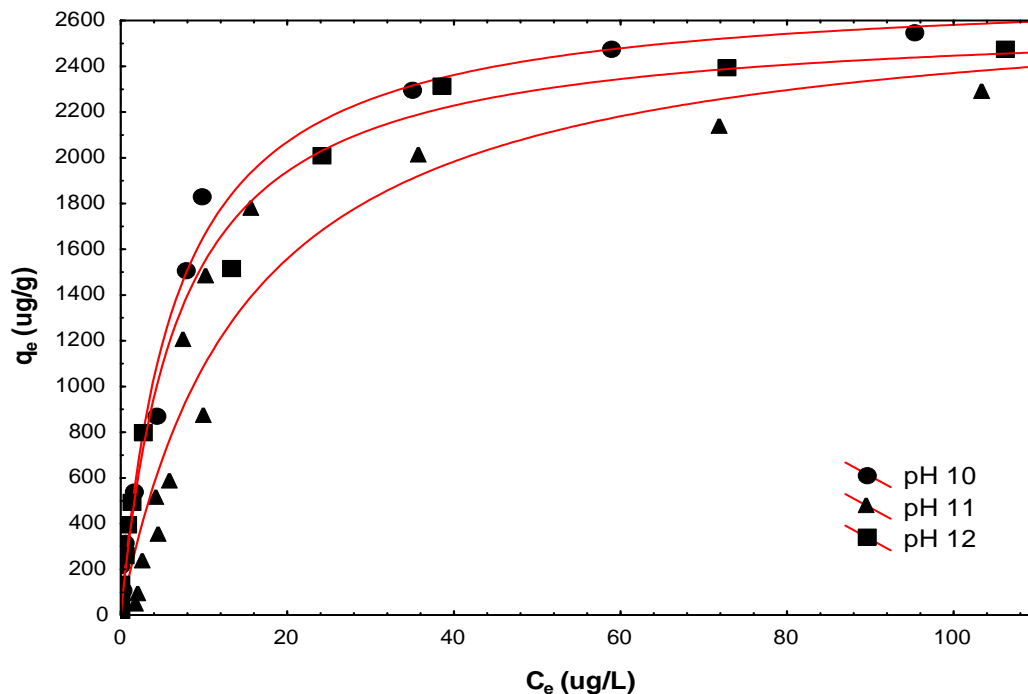
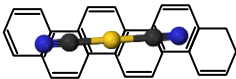
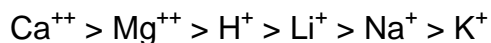


Figura 5.9. Isotherma de adsorción de oro sobre CA F400. $C_o = 10 - 500$ ug/L
 Ajuste de pH mediante cal (CaO) ; $[NaCN] = 100$ mg/L ; Línea en rojo representa el ajuste de datos experimentales al modelo de Langmuir

Se han reportado algunos factores que afectan la capacidad de adsorción de oro. El efecto de la fuerza iónica se considera un papel importante dentro del proceso de adsorción, tal como se ha demostrado en estudios previos ^[105], el grado en que distintos complejos de cianuro de oro son adsorbidos sobre el CA depende de los cationes presentes en solución. Señalando que el complejo adsorbido con mayor fuerza es el aurocianuro de calcio de acuerdo a la siguiente serie:



Otro factor importante es el efecto que tiene la concentración de cianuro libre en solución, considerándose que el aumento en la concentración tiene un efecto perjudicial en la adsorción de oro. Sin embargo se conoce que el exceso de cianuro en la concentración previene que el cobre en solución sea adsorbido sobre el CA ^[4].

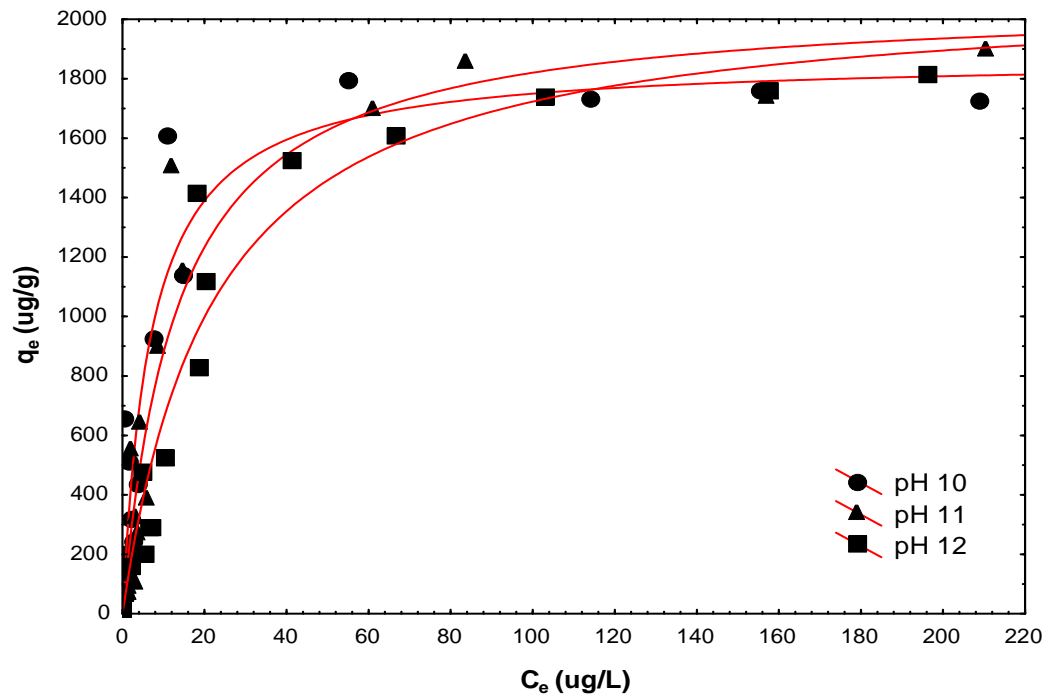
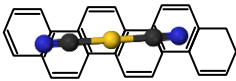
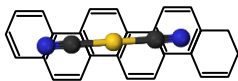


Figura 5.10. Isotherma de adsorción de oro sobre Ca F400. $C_o = 10 - 500$ ug/L
 Ajuste de pH mediante NaOH ; $[NaCN] = 100$ mg/L ; Línea en rojo representa el ajuste de datos experimentales al modelo de Langmuir

Por otro lado un factor importante es el pH, dado que los iones hidrógeno e hidróxido tienden a ser adsorbidos por el CA. Este factor ha sido estudiado por varios autores ^[117, 124] quienes han reportado una menor capacidad de adsorción conforme se incrementa el pH de la solución. Se cree que el incremento en la concentración de hidróxido (OH^-) tiene un efecto adverso en la capacidad de adsorción, y que la cantidad de oro adsorbido sobre el CA incrementa con el aumento en la concentración de oro. Además, se ha considerado que la adsorción de oro se lleva a cabo en su manera ácida ($HAu(CN)_2$) a pHs bajos.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se observa que las mayores capacidades de adsorción se lograron en el medio ajustado con cal (CaO) grado comercial, en comparación con el medio ajustado con NaOH. Estos resultados concuerdan con lo observado en estudios previos ^[105], donde se sugiere que las mayores capacidades de adsorción se logran mediante el complejo de oro con la presencia del catión espectador calcio.

Se ha reportado que el efecto de pH sobre la capacidad de adsorción de oro a valores altos es prácticamente nulo ^[117], lo cual concuerda con las isothermas de



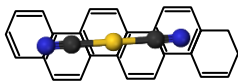
adsorción aquí reportadas en donde se puede observar que las capacidades de adsorción son similares en el intervalo de pH trabajado (10 – 12) para ambos medios: No se observa una tendencia clara que muestre mayores capacidades de adsorción de oro a un determinado pH.

En ambos medios de estudio se puede observar que el CA F400 exhibe una gran afinidad por el oro a concentraciones bajas o diluidas ($\mu\text{g/L}$) menores a $20 \mu\text{g/L}$ en el equilibrio. Cabe resaltar que entre ambos experimentos se denotan algunas diferencias, como se comentó anteriormente las mayores capacidades de adsorción se lograron en el medio ajustado con cal (CaO).

Estos resultados pueden sugerir escenarios como los planteados en los puntos de comparación para los cuatro distintos CA (Sección 5.2). A ciencia cierta no se tiene esclarecido el papel que juega el catión espectador dentro del proceso, algunas posibilidades sugieren que la adsorción se lleva a cabo de manera que el catión sea acomplejado junto con el complejo de oro ($M^{n+} [\text{Au}(\text{CN})_2]_n$), además se ha estudiado la movilidad electroforética observando que el empleo de cationes de calcio reduce el potencial zeta de CA's lo que sugiere posiblemente un aumento en las cargas positivas sobre el CA.

Dadas las características del CA y considerando la influencia de los cationes en solución surgen algunos escenarios dentro de los cuales se podría sugerir un mecanismo de adsorción del complejo de oro. Dentro del primer escenario podría considerarse una adsorción de especies cargadas positivamente ($\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$) sobre el CA correspondiendo en proceso iónico, el segundo escenario puede surgir a partir de las fuerzas de repulsión generadas entre el complejo y el CA en donde los cationes en solución pueden actuar como mediadores para neutralizar las cargas negativas presentes y de esta generar una neutralidad sobre el CA; dando paso a que el complejo sea adsorbido de manera intacta.

Si se toma en cuenta la valencia del catión en cuestión y en acuerdo al segundo escenario sugerido, para el caso específico del calcio puede surgir la posibilidad de que además de generar una neutralidad sobre el CA propicie cargas positivas debido al comportamiento divalente que exhibe. De esta manera, al generar cargas positivas el complejo de carácter aniónico puede ser adsorbido por el CA. Esta posibilidad fue sugerida al realizar un estudio electroforético de la adsorción de oro y plata sobre CA, observando que al estudiar el proceso bajo distintos electrolitos la mayor influencia que genera el catión Ca^{2+} es disminuir el valor negativo del potencial zeta. Estableciendo que interactúa con los centros



negativos de los grupos hidroxilo (CO^-) y carboxilo (COO^-), así soportando la adsorción de aniones ^[115].

Para el presente trabajo se realizó la caracterización de la cal comercial utilizada para observar las impurezas presentes en la misma, presentándose la siguiente composición: $[\text{Cr}] = 5.94 \mu\text{M}$, $[\text{Ba}] = 4.44 \mu\text{M}$, $[\text{As}] = 8.14 \mu\text{M}$, $[\text{Ca}] = 21 \text{ mM}$, $[\text{CN}] = 8.07 \text{ mM}$, $[\text{Al}] = 19 \text{ mM}$, $[\text{Mg}] = 36 \text{ mM}$, $[\text{Ni}] = 4.17 \mu\text{M}$, $[\text{Hg}] = 3.4 \text{ nM}$. Se conoce que la presencia de complejos cianurados de mercurios favorecen la adsorción de complejos de plata, lo que podría generar competencia con los complejos de oro. Aunque cabe resaltar que dadas las características estructurales del complejo de oro favorecen su adsorción sobre CA además de su alta constante de estabilidad que exhibe en comparación con los demás complejos cianurados.

Los datos experimentales fueron ajustados a los principales dos modelos empleados en el ajuste de isotermas de adsorción, Langmuir y Freundlich, siendo el primero el modelo que mejor describió los datos experimentales de acuerdo al valor de R^2 . Estos datos se calcularon empleando regresiones no lineales a través del software *Statistica* y se reportan en las Tabla 5.5 y 5.6.

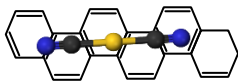
Tabla 5.5 – Parámetros de ajuste de modelos para las isotermas de adsorción de oro en medio ajustado con cal (CaO) comercial y diferente pH

Langmuir			
pH	b [$\text{L } \mu\text{g}^{-1}$]	q_{max} [$\mu\text{g g}^{-1}$]	R^2
10	0.151	2751.36	0.99
11	0.066	2726.75	0.95
12	0.143	2617.41	0.99

Freundlich			
pH	n [$\text{L } \mu\text{g}^{-1}$]	K_f [$\mu\text{g g}^{-1}$]	R^2
10	0.331	634.02	0.96
11	0.427	357.25	0.90
12	0.341	569.35	0.97

Tabla 5.6 – Parámetros de ajuste de modelos para las isotermas de adsorción de oro en medio ajustado con NaOH y diferente pH

Langmuir			
pH	b [$\text{L } \mu\text{g}^{-1}$]	q_{max} [$\mu\text{g g}^{-1}$]	R^2
10	0.144	1870.95	0.95
11	0.074	2060.16	0.95
12	0.045	2105.29	0.97



Freundlich			
pH	n [L μg^{-1}]	K_f [$\mu\text{g g}^{-1}$]	R^2
10	0.276	462.30	0.91
11	0.363	311.11	0.89
12	0.391	265.09	0.93

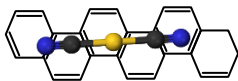
En el caso del modelo de Langmuir describe la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, resaltando que después de esta formación no tiene lugar otro proceso de adsorción. También representa el equilibrio en la distribución de iones metálicos entre las fases líquidas y sólidas. Cabe resaltar que este modelo es válido para adsorción en monocapas en una superficie que contenga un número finito de sitios.

La constante de Langmuir (**b**) se relaciona a la energía libre de adsorción, para este estudio se muestra una relación entre la capacidad de adsorción y el valor observado para la constante, en el caso del medio ajustado con cal comercial se puede apreciar que a mayores valores en la constante la capacidad de adsorción aumenta, aunque no sigue una tendencia en cuanto al ajuste de pH de la solución. Caso contrario en lo mostrado en el medio ajustado con NaOH, en donde los valores de la constante no siguen un comportamiento similar al exhibido con la cal comercial.

Por otro lado, el modelo de Freundlich es comunmente utilizado para describir características de adsorción de superficies heterogéneas. Este modelo asume que conforme se aumenta la concentración de adsorbato, la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente también incrementa. Siendo la constante K_f indicativo de la capacidad de adsorción del material y n indicativo de la intensidad de adsorción. Para el caso del medio ajustado con NaOH se observa un incremento en el valor de la constante conforme se aumenta el pH de la solución, sin embargo la capacidad de adsorción (K_f) se ve reducida. Al analizar $1/n$ se observa en todos los casos que el valor es > 1 , lo que sugiere adsorción cooperativa, lo que hace pensar interacciones entre adsorbatos o entre adsorbato y adsorbente.

5.5. Carbón activado modificado químicamente

Uno de los objetivos de esta investigación fue modificar químicamente el CA F400 con la finalidad de obtener un material más básico y así poder determinar el efecto de la carga superficial del adsorbente en la capacidad de adsorción de compuestos de coordinación de oro. Para lo cual de acuerdo a lo reportado



previamente [88], la modificación se llevó a cabo tomando en cuenta la cantidad (mmol/g) de grupos fenólicos, siendo estos últimos los responsables de intervenir en el proceso de anclaje del grupo amino en el CA.

5.5.1. Caracterización física del CA modificado químicamente

El área específica y distribución de tamaño de poro fueron determinados mediante isothermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K empleando la ecuación de BET y la teoría de la densidad funcional (DFT).

Tabla 5.7 – Características físicas del carbón F400 modificado químicamente

C ₆ H ₁₅ Cl ₂ NO (mM)	A _{BET} ¹ (m ² /g)	V _{Total} ² (cm ³ /g)	V _{micro} ² (cm ³ /g)	V _{meso} ² (cm ³ /g)	V _{macro} ² (cm ³ /g)
0	905.08	0.440	0.277	0.100	0.021
206	801.05	0.350	0.277	0.069	0.004
103	731.33	0.318	0.245	0.056	0.004
10.2	782.21	0.339	0.266	0.056	0.004
3.42	711.37	0.296	0.126	0.025	0.008

¹ BET.- Datos obtenidos a partir de la Teoría BET – Brunauer, Emmett and Teller

² DFT.- Datos obtenidos a partir de la Teoría de la Densidad Funcional

En primera instancia se puede observar dentro de la Tabla 5.7 que el área específica del material se vio afectada al llevar a cabo la modificación química llegando a disminuir aproximadamente 200 m²/g con respecto al material pristino, debido a la disminución del volumen total de poros. Esta disminución se aprecia en la Figura 5.11.

Para una comparación más notoria, en la Figura 5.11 b) se resalta claramente como al ir modificando gradualmente el material pristino el volumen de poro acumulado se ve disminuido, siendo en el caso del CA modificado con una concentración de 3.42 mM el más afectado. Para el caso específico de microporos, esta última muestra disminuyó aproximadamente el 55% de volumen con respecto de la muestra F400 sin modificar. Esta clara disminución se puede atribuir a la concentración de amina con la que se llevó a cabo la modificación, si bien al llevar a cabo la modificación con mayores concentraciones la disminución en el volumen de poro acumulado no fue tan drástica, al ir disminuyendo la concentración hubo menos obstrucción de poros de tal manera que la molécula tuvo la capacidad de poder penetrar la estructura interna del material logrando alcanzar los microporos, tal y como se observa la disminución en la Tabla 5.7.

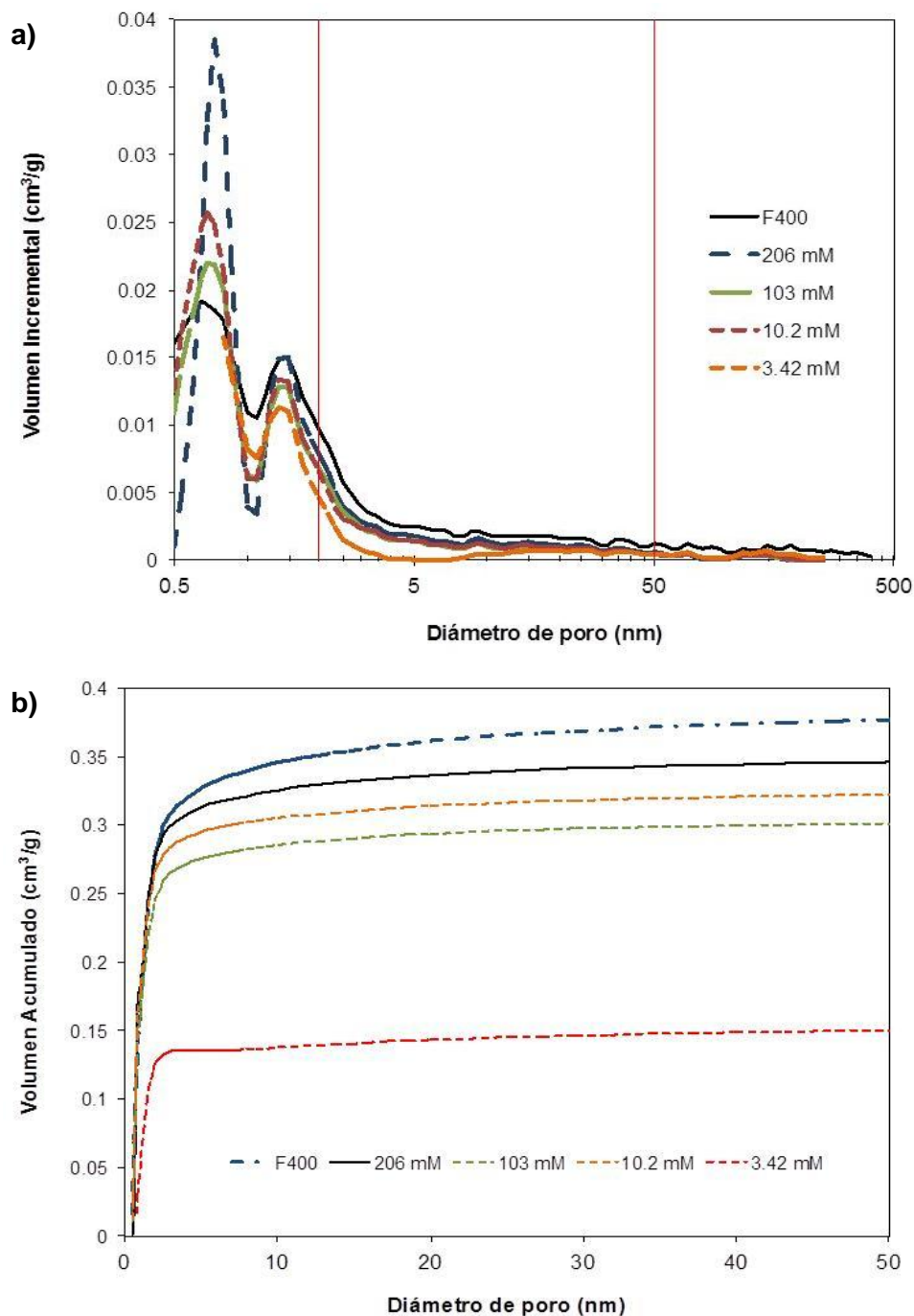
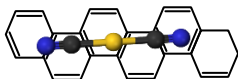
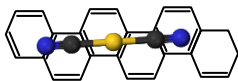


Figura 5.11. Distribución de tamaño de poro de CA modificados químicamente con respecto al Volumen Incremental a) y al Volumen Acumulado b)

Esta oclusión de poros sobre el CA fue también reportada con anterioridad [88] observando un comportamiento similar al reportado en este trabajo (Fig. 5.11a) para un CA de madera, mientras que para un CA bituminoso la pérdida de



porosidad se denotó más en poros menores a 0.3 nm. Los resultados obtenidos sugieren que se logró efectivamente el anclaje del compuesto orgánico sobre el CA, aunado a eso y de acuerdo a lo observado en el estudio previo ^[88] el anclaje de la molécula se llevó a cabo tanto en la parte interna como externa del CA.

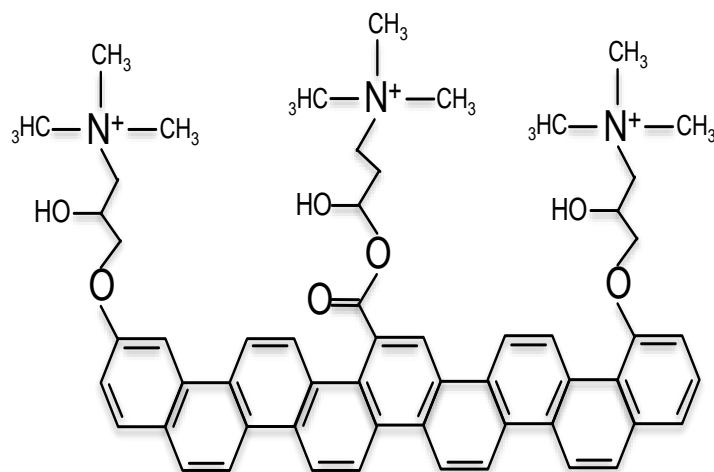


Figura 5.12. Configuración esquemática propuesta para el anclaje de surfactantes de amonio cuaternario en carbón activado

El esquema mediante el cual la molécula fue anclada en el CA se presenta en la Figura 5.12., donde el sitio de anclaje son los grupos fenólicos y carboxílicos del CA. Esta reacción se favorece bajo condiciones alcalinas en donde los grupos oxigenados se encuentran desprotonados, lo cual favorece la formación de un enlace covalente carbono-oxígeno, o lo que se ha referido como el anclaje de la molécula en el CA.

Por otra parte no se encontraron las dimensiones de la molécula, sin embargo con fines de poder entender cómo es que esta difunde en el CA, se realizó una aproximación mediante la esquematización (Figura 5.13) de la molécula en 3D a través de la implementación del software Avogadro.

Las dimensiones aproximadas son las siguientes: Longitud: 0.7361 nm; Ancho: 0.4261 nm y Altura: 0.2622 nm. Como se puede observar las dimensiones de la molécula le permiten poder difundir a través de la red interna del CA, y en base a lo observado en la Tabla 5.7, esta molécula no solamente tendrá la facilidad de ser anclada en lo que respecta al área externa del material sino también el área correspondiente a los poros existentes en el CA.

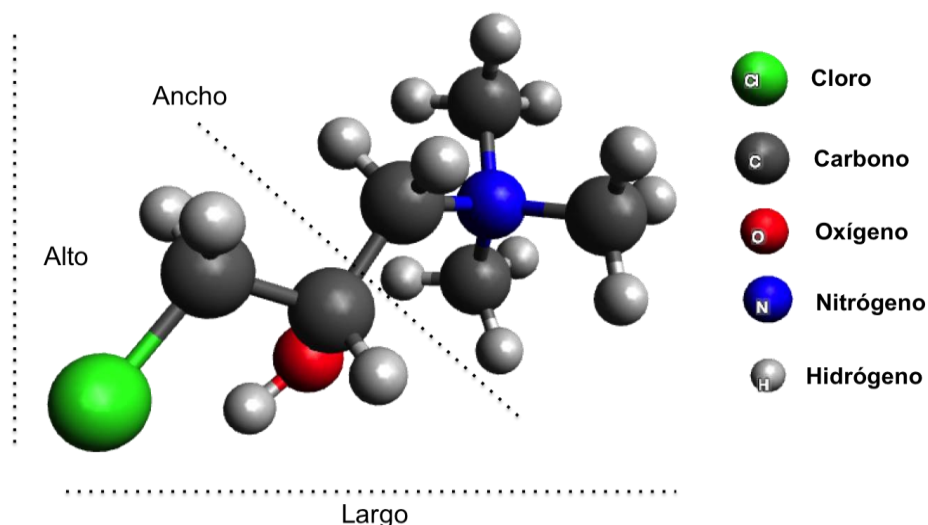
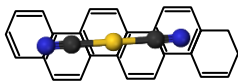


Figura 5.13. Representación 3D de la molécula Cloruro (3-cloro-2-hidroxiopropil) trimetilamonio empleada en la modificación de CA

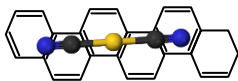
Una vez conocidas las dimensiones de la molécula, se puede comparar el área correspondiente a los diferentes tamaños de poros y observar el efecto que tuvo la modificación química. Como se puede observar en la Tabla 5.8 la modificación química presenta una tendencia clara en la disminución del área en micro, meso y macroporos. Cuando se empleó la menor concentración de amina el área en todos los poros se redujo drásticamente en más del 60% con respecto al material pristino.

Tabla 5.8 – Análisis comparativo de área en microporo, mesoporo y macroporo para CA modificados químicamente y F400

$C_6H_{15}Cl_2NO$ (mM)	Área Microporo (m^2/g) *	Área Mesoporo (m^2/g) *	Área Macroporo (m^2/g)
0	640.57	43.49	0.38
206	630.27	31.19	0.1
103	586.19	25.96	0.11
10.2	648.94	24.95	0.1
3.42	221.02	10.15	0.14

*DFT.- Datos obtenidos a partir de la Teoría de la Densidad Funcional

Como se vio en secciones anteriores, las características de área en microporo y área específica juegan un papel importante en el proceso de adsorción de complejos de coordinación de oro. Sin embargo, para el caso de los materiales



modificados químicamente se plantea que exhiban una mayor capacidad de adsorción dado su basicidad. No obstante es importante tomar en consideración la disminución de áreas debido a que probablemente puedan causar un efecto negativo sobre el proceso de adsorción, posiblemente debido a la obstrucción de poros que causó la modificación.

5.5.2. Caracterización química de CA modificado químicamente

Una vez que se determinaron las características físicas de los CA modificados químicamente, es importante también conocer la química superficial que presentan los materiales. En la figura 5.14 se presenta un diagrama de la concentración de grupos ácidos y básicos presentes en el material en función de su pKa, al mismo tiempo que se compara el diagrama del material pristino con los diagramas correspondientes a los materiales modificados con diferentes concentraciones de la solución de cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio.

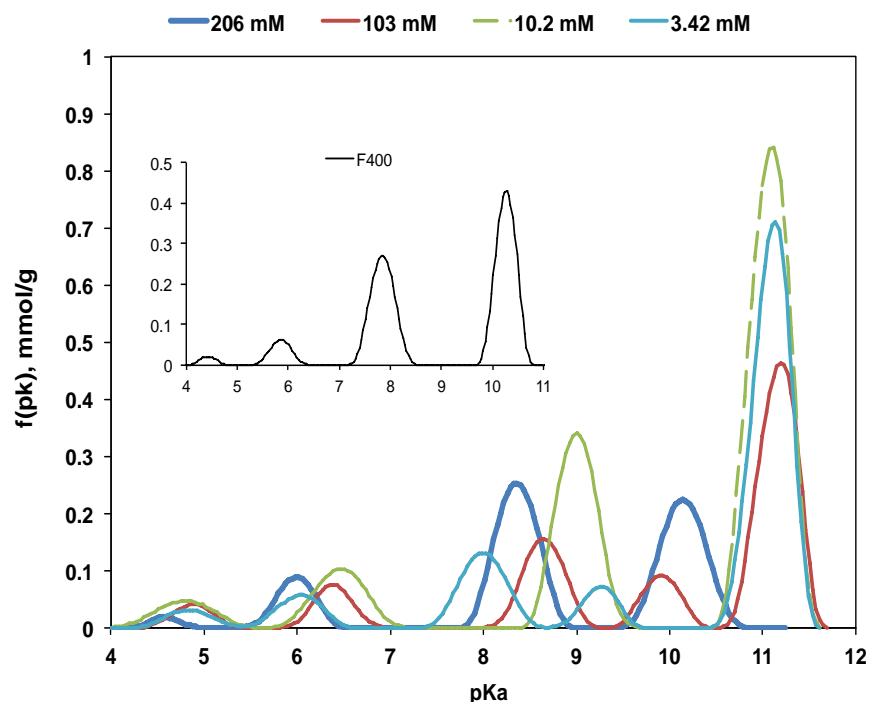
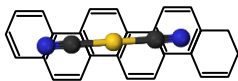


Figura 5.14. Valores de pKa para los CA modificados químicamente

Observando el comportamiento que mostraron los CA modificados químicamente, en un intervalo de pHs más básicos (8 – 10), se aprecian ciertas concentraciones



de grupos funcionales básicos que no se presentan en el diagrama de grupos funcionales para el F400.

Teniendo en cuenta que las titulaciones potenciométricas proporcionan información acerca de los sitios sobre la superficie capaces de asociar/disociar protones y de acuerdo a la solución química empleada en la modificación se pueden sugerir algunos grupos que puedan expresarse de acuerdo a los pKa obtenidos. Para poder lograr observar mejor los valores de pKa y contrastarlos con el material base, se tomó como referencia el valor más grande para cada pico, incluido dentro de la Tabla 5.9.

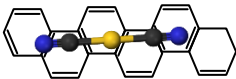
Tabla 5.9 – Valores de pKa correspondientes a los CA modificados químicamente

$C_6H_{15}Cl_2NO$ (mM)	pKa 4 – 5	pKa 6 – 7	pKa 8 – 9	pKa 10 – 11	pKa > 11
0	4.39 / 5.85	7.85		10.28	
206	4.55 / 5.97		8.36	10.14	
103	4.89	6.39	8.65 / 9.92		11.19
10.2	4.78	6.46	9.00		11.07
3.42	4.84	6.06	7.99 / 9.24		11.13

En base a los valores de pKa identificados se pueden sugerir algunos grupos funcionales que pueden estar presentes en los CA. Si se toma en cuenta que la solución empleada para llevar a cabo la modificación química fue de cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio, es de esperar que el grupo amino cuaternario o ión amonio se manifieste en este análisis como resultado del anclaje de dicho compuesto en el CA.

Se ha reportado que el valor de pKa del ion trimetil amonio $(CH_3)_3NH^+$ es de 9.80, lo cual coincide con los valores de pKa determinados para los CA modificados con el que contiene a dicho ion. Lo cual coincide con lo reportado previamente [88] donde se denotó la presencia de picos de nitrógeno de tipo amonio cuaternario mediante XPS. Por lo tanto en la presente investigación se puede asumir que la presencia de nuevos picos en el rango de pKa entre 8 y 10 se atribuya a la presencia de grupos nitrogenados.

Después de conocer la distribución de posibles grupos presentes en el CA se evaluó la distribución de carga de los materiales químicamente modificados y así poder observar si efectivamente se había logrado obtener un material más básico con respecto del pristino. En principio el empleo de la solución química tuvo como finalidad el poder incrementar la densidad de cargas positivas sobre el CA dando



lugar a que el mismo tuviera un aspecto más básico. De acuerdo a lo reportado [88] donde se observó que la modificación del CA tenía lugar principalmente con los grupos OH^- del grupo fenólico, las concentraciones empleadas se tomaron en cuenta en base a la cantidad (mmol/g) de grupos fenólicos.

Como se muestra en la Figura 5.15 se aprecia un aumento tanto en la densidad de cargas positivas como en el PCC, pasando de 9.44 a 10.84, de los materiales modificados en comparación con el material pristino. Se observa que para el caso de las dos muestras donde se empleó las mayores concentraciones (206 y 103 mM) se aprecia una disminución en cuanto a la densidad de cargas positivas, en contraste con las otras dos concentraciones (10.2 y 3.42 mM) donde se observa un incremento de cargas positivas.

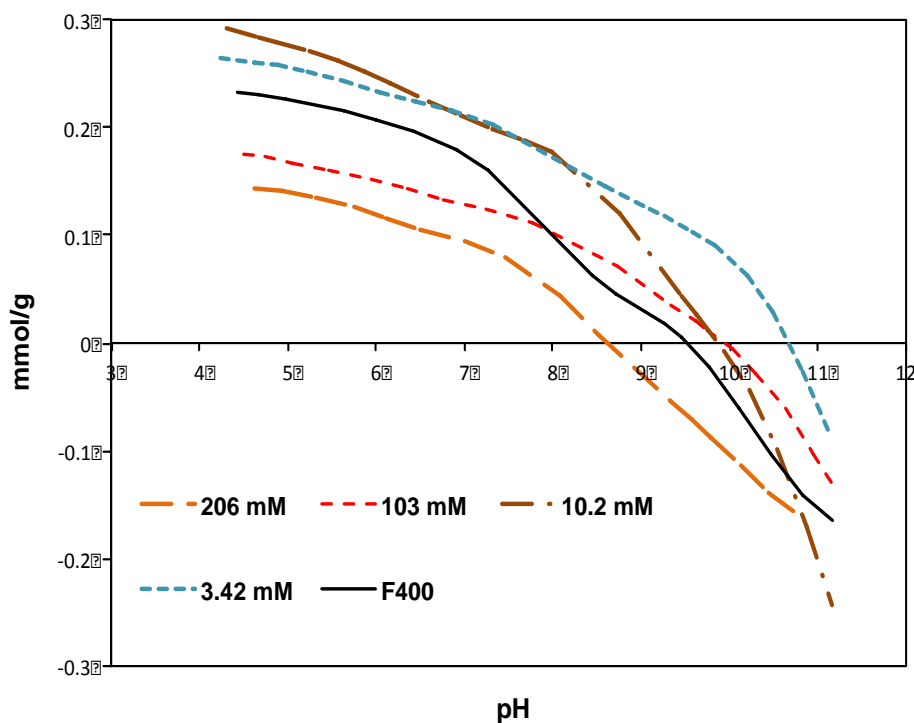
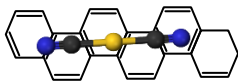


Figura 5.15. Análisis de la distribución de carga para los cuatro distintos CA; PCC: 1)F400 – 9.44 2) 206 mM – 8.51 3) 103 mM – 10.02 4) 10.2 mM – 9.93 5) 3.42 mM – 10.84

Tomando en cuenta la masa de CA empleada en la modificación (1.5 g), el volumen total de solución (0.035 L) y la cantidad de grupos fenólicos en el CA (0.222 mmol/g) podemos obtener la concentración molar de los mismos. Dando como resultado una concentración de 9.51 mM. Si comparamos esta concentración de grupos con respecto de las empleadas en la modificación, dos



concentraciones se encuentran por encima, mientras que las dos restantes se encuentran cercanas a la relación estequiométrica.

En el caso del CA modificado con 206 mM se observa que el PCC disminuyó aproximadamente una unidad con respecto al F400, al igual que la cantidad de cargas positivas exhibidas. Esto podría deberse al bloqueo de meso y macroporos, de tal manera que la distribución de carga del CA corresponde principalmente a la superficie externa del material en donde se encuentra una mayor densidad de grupos oxigenados: para corroborar esto se requerirían más experimentos.

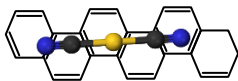
Caso contrario, cuando se emplearon concentraciones menores el incremento tanto en las cargas positivas como en el PCC fue más notorio. Al existir una menor concentración de molécula modificante en solución se favoreció la difusión de la misma hacia la estructura interna del CA, favoreciendo el anclaje de esta molécula mayoritariamente en los microporos. Lo que dio a paso a que el PCC exhibido por el CA fuera mayor en comparación con el pristino.

Tres materiales exhiben un PCC mayor al pristino, sin embargo el mayor valor alcanzado fue de 10.84. Este incremento en el PCC podría beneficiar el proceso de adsorción de complejos de oro de carga negativa en $\text{pH} \leq 10.8$ en donde se tiene una presencia de cargas positivas creando así posiblemente interacciones electroestáticas entre adsorbato y adsorbente, sin embargo a pH's mayores (11 – 12) los materiales presentan una carga negativa aunque menores que el material pristino, generando así posibles fuerzas de repulsión entre adsorbato y adsorbente.

Debido a estos resultados se optó por utilizar el CA que exhibiera el mayor PCC para llevar a cabo estudios de adsorción de oro (Sección 5.7) que en este caso fue el CA modificado con una concentración de 3.42 mM de solución química, el cual se denominará CMQ por sus siglas para Carbón Modificado Químicamente.

5.6. Carbón activado modificado térmicamente

Aunado a la modificación química que se realizó al F400 y que fue planteada como uno de los objetivos dentro de la investigación, se llevó a cabo otra modificación al CA como se detalla en la sección 4.3.2. Esto se realizó para eliminar grupos funcionales que proporcionan cargas negativas al adsorbente, con la finalidad de obtener un material más básico que pudiera tener una capacidad de adsorción de oro más elevada.



5.6.1. Caracterización física de CA modificado térmicamente

Los resultados obtenidos del CA modificado térmicamente (CMT) se presentan a continuación:

Tabla 5.10 – Características físicas de carbón térmicamente modificado mediante fisisorción de N₂

Muestra	A _{BET} ¹ (m ² /g)	A _{Micro} ² (m ² /g)	V _{Total} ² (cm ³ /g)	V _{micro} ² (cm ³ /g)	V _{meso} ² (cm ³ /g)	V _{macro} ² (cm ³ /g)
F400	905.08	640.57	0.440	0.277	0.100	0.062
CMT	953.17	717.89	0.416	0.307	0.079	0.030

¹ BET.- Datos obtenidos a partir de la Teoría BET – Brunauer, Emmett and Teller

² DFT.- Datos obtenidos a partir de la Teoría de la Densidad Funcional

El tratamiento térmico al CA F400 aumentó el área específica del material incrementando el volumen de microporos, lo cual es común cuando se lleva a cabo una modificación térmica. Este aumento en el área específica se debe principalmente a la volatilización de una fracción de la parte orgánica (láminas gráficas). El aumento en el volumen de microporos corresponde a la generación de nueva microporosidad dentro del material, si bien existe una disminución tanto en el volumen de mesoporo y macroporo no quiere decir que haya sucedido un colapso en la estructura debido al tratamiento térmico.

Tal y como se observa en la Figura 5.16, se aprecia un incremento en el volumen de microporos (línea roja), donde se puede resaltar que la distribución sigue siendo la misma, indicativo de que el tratamiento térmico dio pie a la creación de nueva microporosidad. Como se mencionó en secciones anteriores (Sección 5.2), un aspecto importante a considerar en el proceso de adsorción de complejos de oro es el área específica y en concreto el área correspondiente a los microporos. Considerando esto último, la modificación térmica mejoraría el proceso de adsorción de oro.

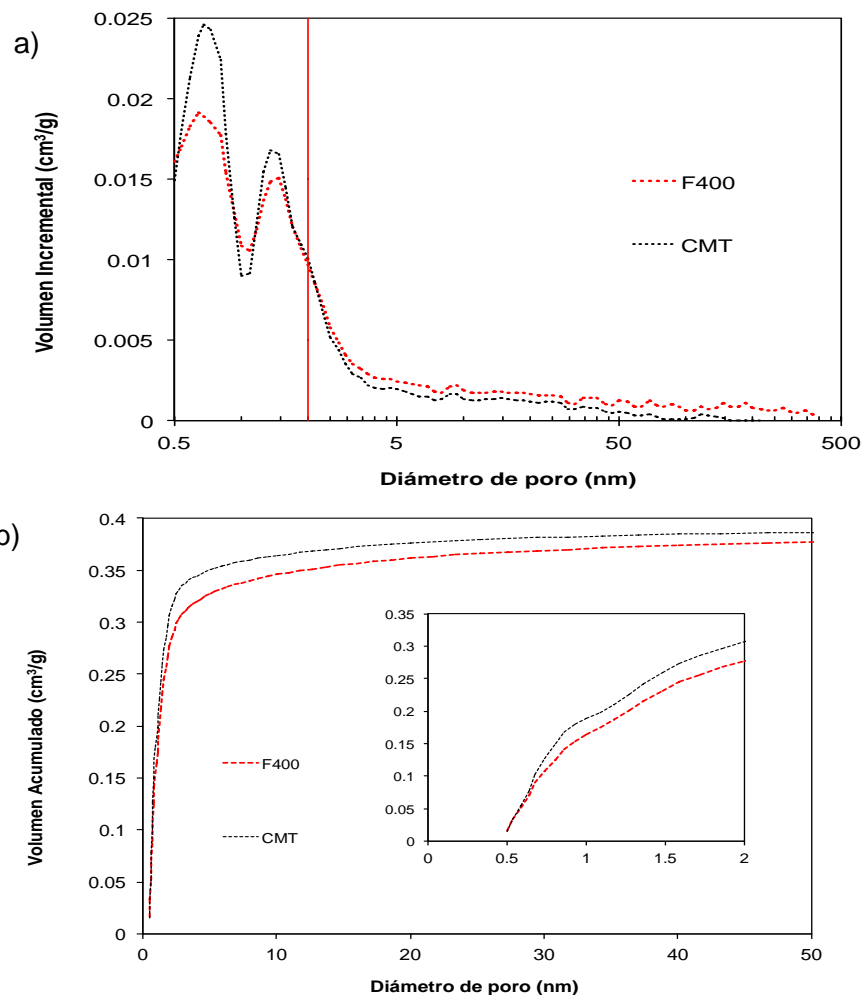
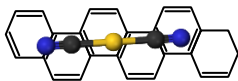
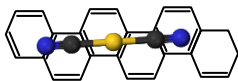


Figura 5.16. Distribución de tamaño de poro de CA modificado térmicamente con respecto del Volumen Incremental a) y Volumen Acumulado b)

5.6.2. Caracterización química de CA modificado térmicamente

Al igual que en secciones anteriores, se realizó una caracterización química al CMT para poder comparar los grupos funcionales y la química de este CA con respecto del F400. Como se observó en la sección anterior se logró incrementar cerca de un 5% el área BET con respecto del pristino y alrededor de 10% el volumen de microporo, además se esperaba que este tipo de tratamiento elimine algunos grupos funcionales oxigenados superficiales. Aunado al incremento tanto en el área BET como área y volumen de microporo, el tratamiento térmico se espera que mejore las propiedades químicas del CA confiriéndole un aspecto más básico que mejore la capacidad de adsorción de complejos de oro.



Se ha reportado que los CA adquieren un carácter básico después de ser tratados bajo una atmósfera inerte a temperaturas mayores de 700 °C [96, 125]. Los grupos oxigenados encontrados en CA tienen distintas estabilidades térmicas dado que se forman en distintos sitios asociados con diferentes energías. Se ha observado que estos grupos oxigenados son térmicamente estables a temperaturas por debajo de 200 °C.

Sin embargo estos grupos se descomponen en productos volátiles gaseosos, generalmente en CO₂, CO y vapor de agua. Por ejemplo, CO₂ se crea a partir de la descomposición de grupos carboxilo y lactona en un intervalo de temperatura de 350 – 750 °C; el desprendimiento de CO se logra mediante la descomposición de grupos fenólicos y quinona a temperaturas entre 500 y 950 °C, finalmente el vapor de agua proviene de la descomposición de grupos carboxilo y fenólicos, a temperaturas entre 200 y 600 °C.

Se realizaron titulaciones potenciométricas (Sección 4.2.3) para determinar los cambios en la química superficial del CA como resultado del tratamiento térmico. En este caso, la titulación potenciométrica se llevó a cabo empleando como solución titulante al NaOH.

Como se observa en la Figura 5.17, se muestra un incremento en la respuesta de los grupos funcionales para el caso del CMT lo cual indica que efectivamente se logró modificar el CA después de haber sido tratado en una atmósfera inerte a una temperatura de 800 °C. Este aumento en la concentración de grupos funcionales, principalmente a un valor de pKa alrededor de 11, puede ser atribuido en principio al tratamiento lo cual hace que los grupos oxigenados incrementen conforme al grado de quemado lo que se vio reflejado en el incremento en área específica y porosidad.

No obstante la basicidad del CA puede ser atribuida a ciertos grupos tales como carbonilo, quinona, pirona y cromeno, los cuales son estructuras que poseen carácter básico. Además muestras tratadas térmicamente adquieren un aspecto básico en parte a los sitios libres de oxígeno ricos en electrones que se encuentran localizados en los planos basales del CA, como resultado del proceso térmico el cual da paso a la formación de sitios libres lo que se puede expresar como sitios vacantes y disponibles para poder adsorber.

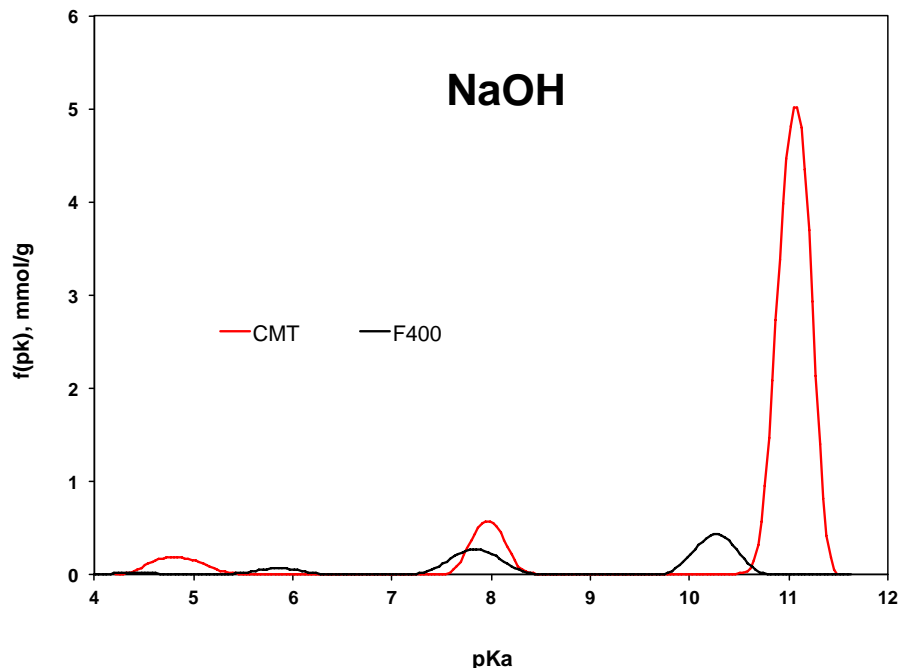
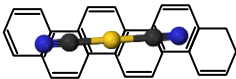


Figura 5.17. Distribución de grupos funcionales de acuerdo a su pKa en titulaciones potenciométricas empleando NaOH.

El incremento en grupos básicos se puede observar en la distribución de carga (Figura 5.18). Se aprecia un incremento de cargas positivas en un intervalo de pH que va de 4.5 hasta un valor cercano a 10 para el CMT, esto estaría confirmando la distribución de grupos básicos para los dos CA. Este incremento se atribuye precisamente al tratamiento que se realizó a este carbón dado que la muestra fue gasificada posterior a su proceso de activación, dicho proceso dio paso a poder eliminar las impurezas presentes en el CA y de esta manera poder eliminar el aspecto hidrofílico que pueda presentar el CA para dar pie a un carácter básico.

En cuanto a los grupos ácidos, los cuales confieren carácter negativo al CA se puede apreciar un incremento, lo que se refleja en la cantidad de cargas negativas que exhibe el CMT. Se podría inferir que efectivamente el tratamiento térmico eliminó ciertos grupos oxigenados, dando como resultado en el incremento de cargas positivas y el aumento en el PCC del material (Figura 5.17). Aunque cabe resaltar que no se logró la eliminación total de los grupos oxigenados, los cuales confieren carga negativa al material a pH mayor a 10.

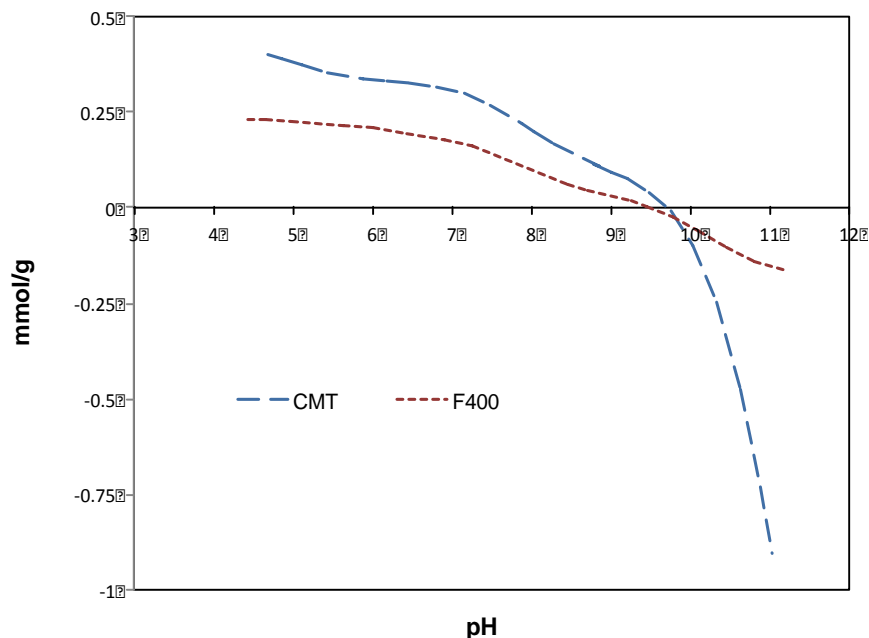
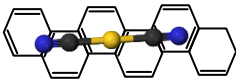


Figura 5.18. Análisis de la distribución de carga para CMT (PCC = 9.75) y F400 (PCC = 9.44)

5.7. Adsorción de oro sobre carbones activados modificados

Después de haber caracterizado de manera física y química los materiales modificados y pristino, se llevaron a cabo determinaciones de puntos de adsorción con una concentración inicial de oro de 5 mg/L en un medio ajustado con NaOH o CaO.

En primera instancia se puede observar (Figura 5.19 y 5.20) que el CA que mostró la mayor capacidad de adsorber oro en ambos medios fue el CMT, resaltando que las capacidades más altas para este CA se lograron en el medio que fue ajustado con NaOH, es decir en presencia de un catión monovalente. Si se comparan estos resultados con los obtenidos al comparar cuatro distintos CA, los comportamientos fueron opuestos. Para el caso del CMT probablemente existió en primer lugar una neutralización de cargas negativas por parte del catión sodio para que posteriormente el complejo de oro fuera adsorbido de manera intacta en las láminas gráficas del CA ^[112]. Lo que se corrobora con las características físicas que muestra este CA. Caso contrario a lo reportado donde las mayores capacidades de adsorción de oro se logran en presencia de un catión como el calcio ^[105].

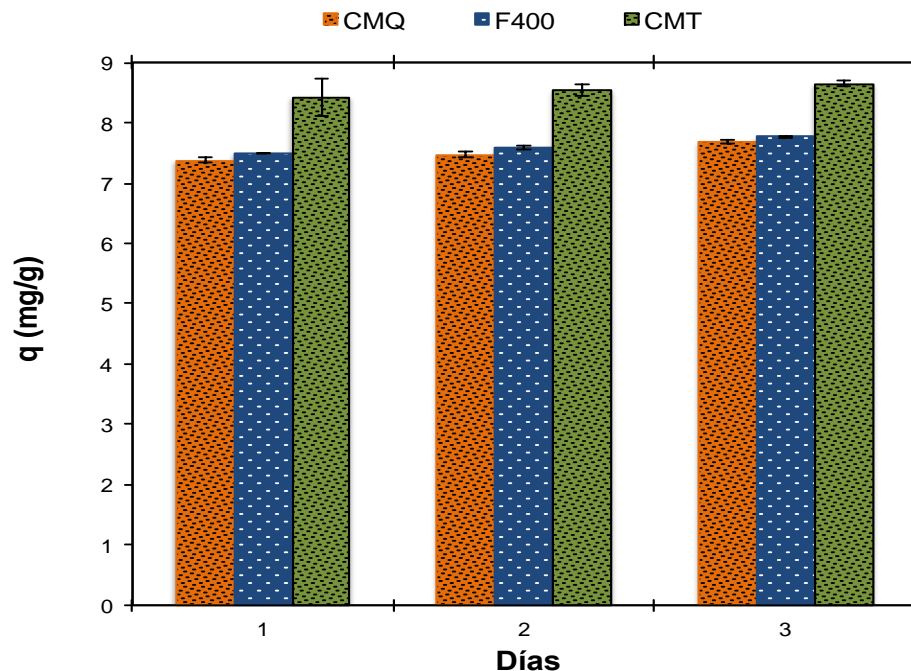
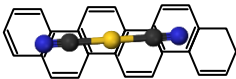


Figura 5.19. Capacidad de adsorción para CA modificados; ajuste de pH mediante NaOH
 $\text{pH} = 11$; $[\text{Au}] = 4.97 \text{ mg/L}$; $[\text{NaCN}] = 100 \text{ mg/L}$

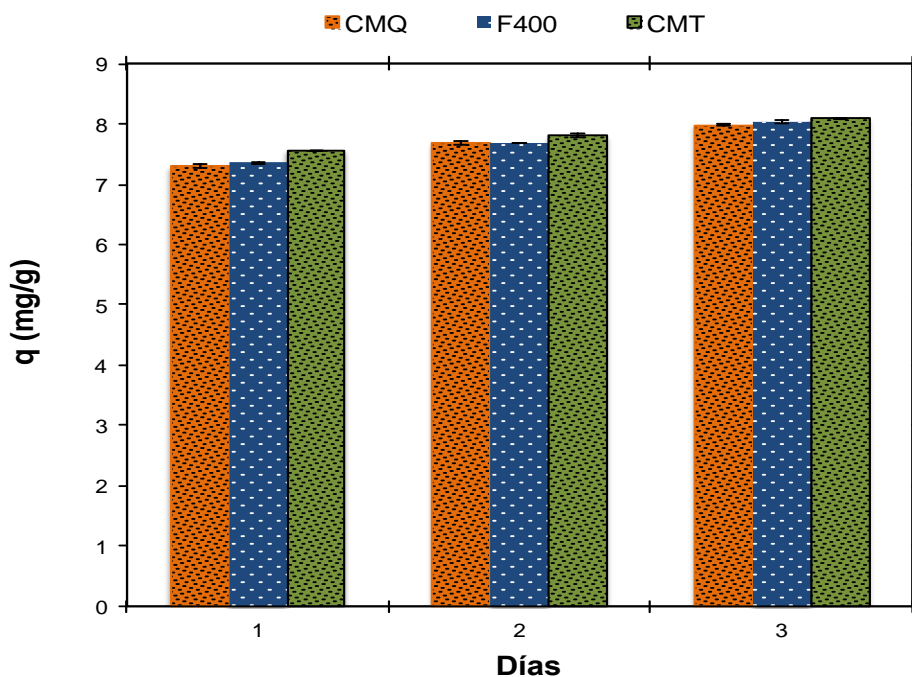
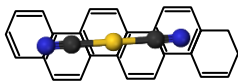


Figura 5.20. Capacidad de adsorción para CA modificados; ajuste de pH mediante CaO
 $\text{pH} = 11$; $[\text{Au}] = 4.88 \text{ mg/L}$; $[\text{NaCN}] = 100 \text{ mg/L}$



Por otro lado si se comparan algunas propiedades físicas y químicas (Tabla 5.11), se puede observar que el área correspondiente a los microporos exhibe una variación drástica siendo aproximadamente de $\pm 500 \text{ m}^2/\text{g}$ lo cual también podría explicar los resultados obtenidos dentro de la comparación de los CA modificados, ya que como se ha mencionado en secciones anteriores esta característica es importante en la adsorción de oro.

Tabla 5.11 – Comparativa de características físicas y químicas de los CAs

Propiedad	CMT	F400	CMQ
Área Microporo (m^2/g)	717.89	640.57	221.02
Volumen Microporo (cm^3/g)	.307	.277	.126
PCC	9.75	9.44	10.84

Sin embargo si se realiza una comparación de la capacidad de adsorción entre los CA modificados en términos tanto de área BET y en microporos podemos observar cambios en los comportamientos.

Se puede apreciar en las Figuras 5.19 y 5.20 que el CMQ es quien exhibe la mayor capacidad de adsorción de oro en ambos medios. Estos resultados contrastan con lo observado en la Figura 5.21 y 5.22, donde el CA que menor capacidad exhibía era precisamente el CMQ. Por otra parte este comportamiento da pauta a poder establecer que el tratamiento químico al CA efectivamente mejoró la capacidad de adsorción de oro en ambos medios, uno controlado y otro representando la manera en que se realiza en la práctica.

Si bien como se ha observado en secciones anteriores el CMQ se vio afectado drásticamente en sus propiedades físicas con respecto del área en microporo y volumen de poro, sin embargo los resultados de la caracterización química indican que efectivamente se obtuvo un material más básico.

Esta basicidad del CMQ se refleja en los resultados de adsorción con respecto del área, lo cual hace pensar que a pesar de haber afectado propiedades físicas la densidad de cargas positivas en el CA intervino en el proceso de adsorción de oro por lo cual al existir un aumento de sitios de carga positiva con respecto del área se mostró este incremento en la capacidad de adsorción de oro.

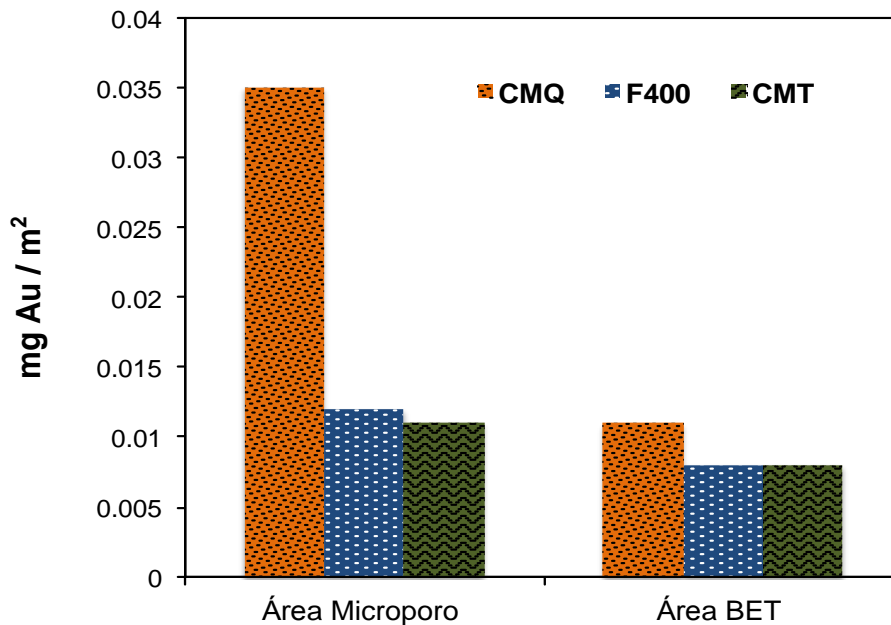
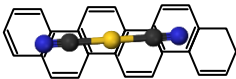


Figura 5.21. Capacidad de adsorción de oro en CA modificados con respecto del área. Ajuste de pH mediante cal (CaO) comercial.

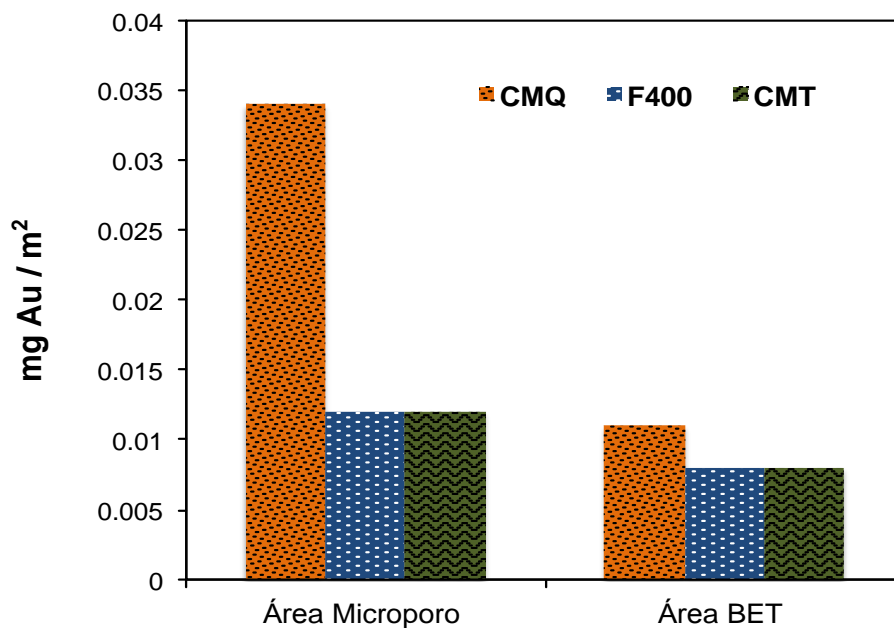
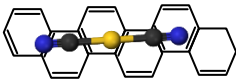


Figura 5.22. Capacidad de adsorción de oro en CA modificados con respecto del área. Ajuste de pH mediante NaOH.



Otro factor a considerar es el PCC de los materiales, si bien la modificación química aumentó la basicidad del material incrementando el PCC hasta 10.84, es importante considerar que al pH de experimentación (pH 11) este material presenta una distribución de carga negativa. Es importante observar el comportamiento de los tres materiales a lo largo de todo el barrido de pH (Figura 5.23). Observando el comportamiento de los materiales a $\text{pH} > \text{PCC}$, a valores mayores del PCC encontraremos que el material se encuentra en una forma negativa lo que en teoría soportaría la adsorción de cationes más no de aniones.

Sin embargo como se discutió con anterioridad, el catión espectador y el área tanto total como en microporo juegan un papel muy importante en los mecanismos de adsorción de los complejos de coordinación de oro. Por otro lado, la capacidad de adsorción de oro fue ligeramente mayor cuando la solución fue ajustada con NaOH para el caso específico del CMT, esto puede atribuirse en parte a la densidad de cargas negativas que exhibe en el pH de trabajo y a sus características físicas. Por lo que en principio soportaría primero la adsorción de cationes presentes en el sistema, sin embargo en el caso del medio ajustado con NaOH el catión sodio actuó como neutralizador de cargas, para que probablemente el complejo de coordinación de oro fuera adsorbido de manera intacta sobre el CA.

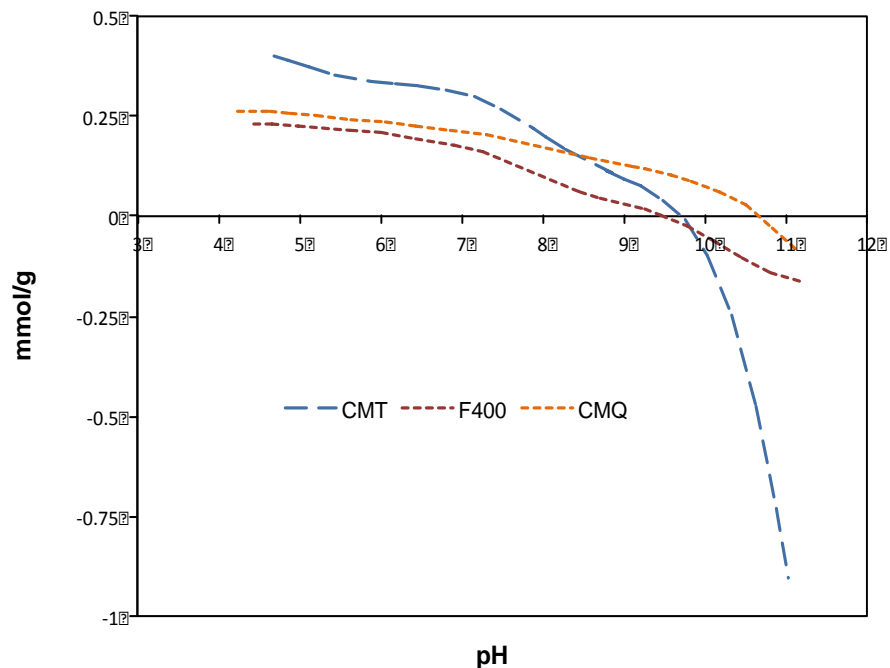
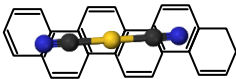


Figura 5.23. Comparativa de la distribución de carga en los materiales CMQ, CMT y F400



5.8. Cinéticas de adsorción de oro sobre carbones activados modificados

En esta sección se presentan las cinéticas de adsorción de oro realizadas a una concentración inicial de 20 µg Au/L a pH 11 en un medio ajustado con NaOH, esto con el objetivo de comparar las velocidades de adsorción y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. En primera instancia, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio fue el mismo que el observado en el F400 (24 hrs), lo cual se puede deber a que la distribución del tamaño de los poros en los adsorbentes modificados es muy similar a la del F400.

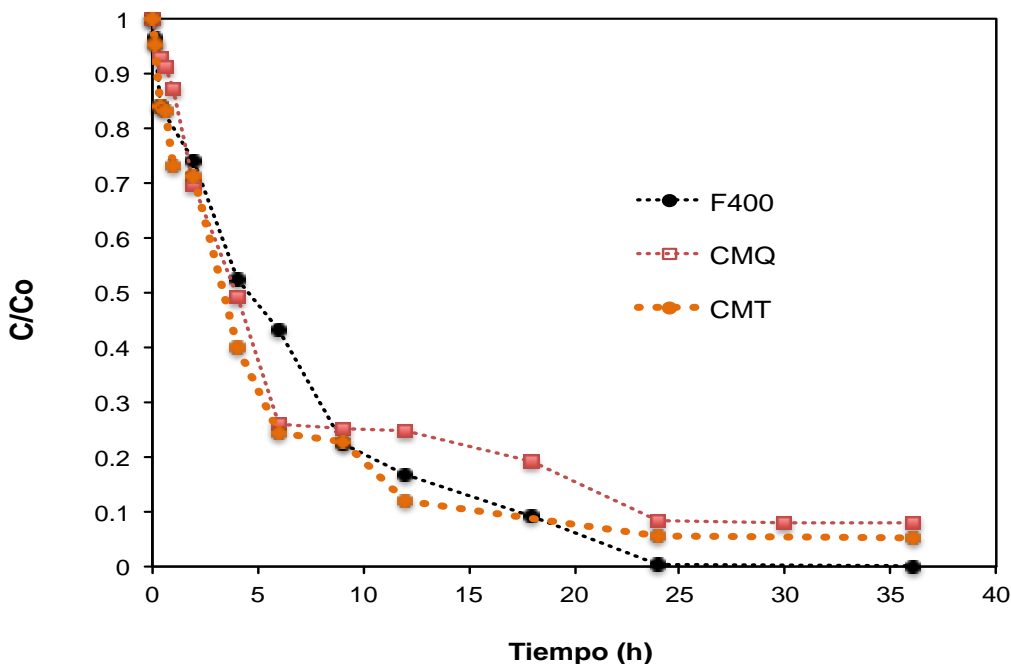
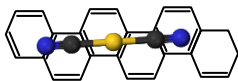


Figura 5.24. Cinética de adsorción de oro [Au(CN₂)] en un medio de ajustado con NaOH; C_o ≈ 20 µg/L; 25 °C, 110 – 120 rev/min, GAC (1.68 x 0.5 mm), pH = 11 ; [NaCN] = 100 mg/L

En el caso del CMQ (Figura 5.24) dentro de los primeros cuarenta minutos de contacto se alcanzó un 10% en la capacidad de adsorción, no obstante para un tiempo de contacto de seis horas la capacidad es del 75%, y finalmente en 24 h se alcanza el 100% en la capacidad de adsorción. Sin embargo es importante resaltar que en el intervalo de 6 a 24 h se denota una diferencia en el comportamiento de la cinética de adsorción para el CMQ en comparación con el F400.

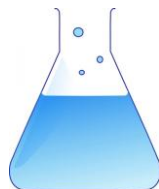
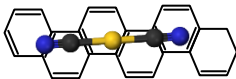


Este comportamiento que exhibe el CMQ para alcanzar el equilibrio se puede atribuir a la modificación que se realizó, como se observó en secciones anteriores la modificación del CA implicó la afectación de propiedades físicas del mismo, por lo cual existe la posibilidad de que se presenten problemas difusionales del adsorbato hacia el adsorbente. Lo cual se puede ver reflejado en el tiempo que ocupa el CA en alcanzar el equilibrio y que probablemente exista difusión restrictiva, dado que se han afectado propiedades como el volumen total de poro y en específico el área correspondiente a los microporos. Por lo tanto existe la posibilidad de que este largo periodo se deba a una difusión restrictiva como consecuencia efectivamente del anclaje de las aminas sobre el CA.

Esta diferencia se puede corroborar con lo propuesto para el anclaje de surfactantes ^[88], que al igual que en su investigación nuestro material presentó una pérdida uniforme en el volumen de poro lo cual sugiere que la mayor parte del anclaje se logró en los microporos, aunque se vieron afectados los macroporos por lo que este proceso se pudo haber dado de manera que las colas del surfactante apunten en dirección lejos de la superficie gráfica.

Por otro lado, si comparamos la cinética de adsorción del F400 con la del CMT (Figura 5.24) podemos observar que muestra una tendencia muy similar. Este comportamiento que muestra el CMT puede deberse a que el tratamiento térmico no bloqueó los poros, sino que al contrario incrementó un poco el porcentaje de microporos. Este ligero incremento logró que la caída de concentración de oro se lograra de una manera más rápida en comparación con el F400, ya que para un tiempo de contacto de 6 h se logró alcanzar un 75% de la capacidad de adsorción.

En comparación con el CMQ el CMT no muestra un comportamiento de difusión restrictiva del adsorbato, aunque para un periodo de tiempo entre 6 y 24 h se observa que la caída de concentración no fue tan continua como el caso del F400. Para este caso el CMT probablemente no presente difusión restrictiva como se podría observar para el CMQ, sin embargo al presentar mayor volumen total de poro así como una mayor área en específico de microporo, el transporte del adsorbato a lo largo de las paredes de los poros requiera de más tiempo, por lo cual no se observa una caída de concentración pronunciada antes de encontrar el equilibrio.

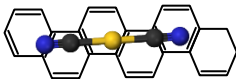


Capítulo 6

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir:

- Las características físicas de los CA juegan un papel importante en el proceso de adsorción de oro, siendo principalmente el área correspondiente a los microporos la que influye en gran manera a la adsorción del complejo de oro.
- Los grupos funcionales presentes en los distintos CA parecieran no jugar un papel importante dentro del proceso de adsorción de oro, sin embargo los resultados sugieren una interacción con los cationes presentes en solución.
- Las mayores capacidades de adsorción de oro se obtuvieron en medios ajustados con cal (CaO) grado comercial. Lo que indica que la presencia de cationes, como el Ca^{2+} , y la valencia de estos es un factor importante en la adsorción de oro.
- La reducción del tamaño de partícula del F400 de 1.68 x 0.5 mm a 0.25 x 0.09 mm beneficia en la disminución del tiempo requerido para alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción. Logrando alcanzar el 100% de adsorción en 4 h en el caso específico del PAC.
- La variación en el pH de la solución no mostró una tendencia clara en cuanto a la capacidad de adsorción, sin embargo tanto las mayores capacidades de adsorción como las menores concentraciones en el equilibrio se lograron en un medio ajustado con cal (CaO) grado comercial.
- La modificación química del material F400 incrementó la basicidad del material, sin embargo se vieron afectadas propiedades físicas como el volumen total y de microporos, lo que se reflejó en una capacidad de adsorción similar al del material pristino.

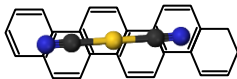


- La capacidad de adsorción de complejos de coordinación de oro por unidad de área se incrementó hasta aproximadamente tres veces en el adsorbente de carácter básico (modificado químicamente), lo cual corrobora la hipótesis planteada en la presente investigación.
- El tratamiento térmico realizado al F400 mejoró las propiedades físicas de área específica y volumen de microporo. Asimismo se logró aumentar la basicidad del material, mostrando las mayores capacidades de adsorción de oro.

Perspectivas

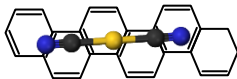
Aspectos que deberían considerarse en estudios futuros:

- Realizar un modelo cinético de adsorción para el CMQ, con el objetivo de elucidar la contribución de los procesos de transferencia de masa y difusión intraparticular e identificar la etapa limitante del proceso.
- Llevar a cabo la modificación química bajo un esquema de trabajo de superficie de respuesta con la finalidad de poder evaluar el efecto que tiene en las propiedades fisicoquímicas del material adsorbente y la capacidad de adsorción de complejos de oro.
- Para la experimentación de capacidad de adsorción se sugiere realizar estudios electroforéticos bajo condiciones similares a las de experimentación, con la finalidad de poder elucidar el posible mecanismo de adsorción de complejos de oro en concentraciones diluidas.
- Con la finalidad de poder entender la química del proceso de adsorción con el CMQ, se sugiere llevar análisis de XPS con el objetivo de profundizar en la caracterización del material.
- Se sugiere determinar la concentración de CN^- libre en el medio a través de técnicas electroforéticas para poder delimitar su comportamiento en el proceso de adsorción y su contribución al mismo.

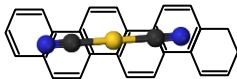


Bibliografía

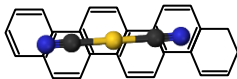
- [1] Ramesh, A., Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T., & Ueda, K. (2008). **Adsorption of gold (III), platinum (IV) and palladium (II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin.** *Bioresource Technology*, 99, 3801-3809
- [2] Spitzer, M., & Rodnei, B. (2004). **Selective electrochemical recovery of gold and silver from cyanide aqueous effluents using titanium and vitreous carbon cathodes.** *Hydrometallurgy*, 233-242.
- [3] Baba, H. (1987). **An efficient recovery of gold and other noble metals from electronic and other scraps.** *Conservation & Recycling*, 10(4), 247-252.
- [4] Yannopoulos, J. C. (1991). *The Extractive Metallurgy of Gold* (1a ed.). New York: Van Nostrand Reinhold.
- [5] Syed, S. (2012). **Recovery of gold from secondary sources – A review.** *Hydrometallurgy*, 115 – 116, 30 – 51.
- [6] Muro – Ruiz, Eliseo. (2005). **La Minería Mexicana, su evolución, retos y perspectivas.** Congreso Internacional de Derecho Comparado. México D.F.
- [7] CAMIMEX (2013). Situación de la minería mexicana en 2012. Disponible en: <http://www.camimex.org.mx/index.php/secciones1/publicaciones/informe-anual/informe-anual-2013/>.
- [8] INEGI (2013). La Minería en México 2013 – Series estadísticas sectoriales. Disponible en:
http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/Mineria/2013/702825054618.pdf
- [9] Bansal, R.C. & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. Boca Raton; Taylor & Francis.
- [10] SGM (2013). Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2012. Edición 2013. Capítulo II – Producción Minero – Metalúrgica. Disponible en: http://www.sgm.gob.mx/index.php?option=com_content&task=view&id=125&Itemid=67
- [11] Habashi, F. (1987). **One hundred years of cyanidation.** C.I.M. Bull., 80 (905), 108 – 114.
- [12] Habashi, F. (2005). **A short history of hydrometallurgy.** *Hydrometallurgy*, 79, 15 – 22.
- [13] NOM-155-SEMARNAT-2007. Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.
- [14] Habashi, F. (1993). **A Text Book of Hydrometallurgy**, Métalurgie Extractive Québec, Sainte Foy, Quebec (1993).
- [15] Bhappu, R.B. (1990). **Hydrometallurgical processing of precious metal ores.** In: Arbiter, N., Han, K.N. (Eds), *Gold: Advances in Precious Metal Recovery*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 66-80.



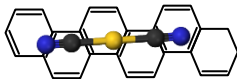
- [16] Fleming, C.A. (1998). **The potential role of anion exchange resins in the gold industry**. EPD Congress 1998. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, 95-117.
- [17] McNulty, T. (2001). **Cyanide substitutes**. *Min. Mag*, 184 (5), 256-261.
- [18] Sparrow, G.J. & Woodcock, J.T. (1995). **Cyanide and other lixiviant leaching systems for gold with some practical applications**. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 14, 193-247.
- [19] Wan, R.Y., Le Vier, M., Miller, J.D., (1993). Chapter 27: **Research and development activities for the recovery of gold from noncyanide solutions**. Proceedings of the Milton E. Wadsworth (IV) International Symposium on Hydrometallurgy. Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology, and Innovations. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Salt Lake City, UT, USA.
- [20] Hiskey, J.B., Atluri V.P. (1998). **Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants**. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 4, 95-134.
- [21] Aylmore, M.G. (2005). **Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores**. *Advances in Gold Ore Processing* (Adams, M.D., Ed.), Developments in Mineral Processing, 15, 501 – 539.
- [22] Tran, T., Lee, K. & Fernando, K. (2001). Halide as an alternative lixiviant for gold processing – an update.
- [23] Tran, T., Lee, K. & Fernando, K. (2001). Halide as an alternative lixiviant for gold processing – an update.
- [24] von Michaelis, H. (1847). **Thiosulfate leaching and gold and silver**. Randol Phase IV Report, Randol International, Golden, Colorado.
- [25] Kalocsai, G.I.Z. (1984). **Improvements in or relating to the dissolution of noble metals**. Austral. Provisional Patent 30281/84.
- [26] McGrew, K.J. & J.W. Murphy (1979). **Iodine leach for the dissolution of gold**. U.S. Patent 4,557,795, 10 December.
- [27] White, H.A. (1905). **The solubility of gold in thiosulfates and thiocyanates**. *Journal of the Chemical Metallurgical and Mining Society of South Africa*, 5, 109 – 111.
- [28] Johnson, B.F.G. & Davis, R. (1973). **Gold in Comprehensive Inorganic Chemistry** (Eds. Bailar, J.C., Emeleus, H.J., Nyholm, R. Trotman-Dickenson, A.F.) 5, Pergamon Press, 153.
- [29] Aylmore, M.G., & Muir, D.M. (2001). **Thiosulfate leaching of gold – A review**. *Minerals Engineering*, 14 (2), 1 – 46.
- [30] Smith, R. & Martell, A.E. (Eds.), *Critical stability constants*, Volume 5, first supplement. Plenum, Publishing UK., 1989.



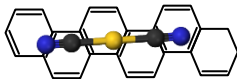
- [31] Wang, X.H. (1992) *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III*, St. Louis, Missouri, USA, 17-22 May 1992, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, New Jersey USA, pp. 452 – 477.
- [32] Hancock, R. D., Finkelstein, N.P. and Evers, A. (1974). **Linear free energy relationships in aqueous complex-formation reactions of the d10 metals ions.** *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 36, 2539-2543.
- [33] IUPAC, Stability constants database, IUPAC and Academic software, 1993.
- [34] Sullivan, A.M. & Kohl, P.A. (1997). **Electrochemical study of the gold thiosulfate reduction,** *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (5), 1686-1690.
- [35] Plaskin, I.N., Suvorovskaya, N.A. & Budnikova, O.K. (1948). **Precipitation of metals from solution by metals.** *Izv. Akd. Nauk. SSSR., Otdel, Tekh. Nauk.*, 131 – 138.
- [36] Plaskin, I.N. & M. Kozhukhova (1960). **Dissolution of gold and silver in solutions of thiourea.** *Sb. Nauch. Tr. Ins. Tvst. Met*, 33, 107.
- [37] Groenewald, T. (1977). **Potential applications of thiourea in the processing of gold.** *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 77 (11), 216 – 223.
- [38] Hiskey, J.B. (1985). **Gold and Silver Extraction: the Application of Heap – Leaching Cyanidation.** *Fieldnotes – Arizona Bureau of Geology and Mineral Technology*, 15 (4), 1 – 5.
- [39] McCann, F. (1912). **Cyanide practice in Mexico: San Francisco.** *Mining and Scientific Press*, 199 p.
- [40] Barsky, G., Swainson, S.J. & Hedley, N. (1935). **Dissolution of gold and silver in cyanide solutions.** *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 112, 660 – 667.
- [41] Yanacocha (2013). **El proceso del oro de principio a fin.** Extraído de: <http://yanacocha.com.s90818.gridserver.com/wp-content/uploads/Proceso-de-producción-del-Oro-Yanacocha.pdf>
- [42] Fleming, C.A. (1992). **Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery.** *Hydrometallurgy*, 30, 127 – 162.
- [43] Leblanc, R. (1942). **Precipitation of gold from cyanide solution by zinc dust. The influence of certain factors and impurities.** *Canadian Mining Journal*, 63, 213 – 219, 297 – 306, 371 – 379.
- [44] Nicol, M.J., E.Schalch, P. Balestra & H. Hegedus. (1979). **A modern study of the kinetics and mechanism of the cementation of gold.** *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 191 – 198.
- [45] Banini, G. & Stange, W. (1994). **Modeling of the AARL Elution Process.** *Minerals Engineering*, 7 (5/6), 591.
- [46] Belsak, A.L., T.F. McConnell, C.A. Williams & N.C. Desal. (1990). **Method for Eluting Adsorbed Gold from Carbon.** EP Patent



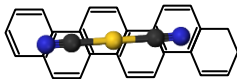
- [47] Leibonberg, S. P. & Van Deventer, J.S.J. (1997). **Evaluating a Dynamic Model for the Competitive Elution of Gold and Base Metals from Activated Carbon.** *Separations Science and Technology*, 32 (11), 1787.
- [48] Van Deventer, J.S.J., S.P. Leibonberg, & C. Aldrich. (1995). **Dynamic Modeling of Competitive Elution of Activated Carbon in Column Using Neural Network.** *Minerals Engineering*, 8 (12), 1489.
- [49] Davis, W.N. (1880). Use of carbon for the precipitation of gold from solution and subsequent burning. US Pat. 227,963.
- [50] Johnson, W.D. (1894). Method of Abstracting Gold and Silver from their Solutions in Potassium Cyanides. U.S. Patent 522,260.
- [51] Zadra, J.B. (1950). A process for the recovery of gold from activated carbon by leaching and electrolysis. U.S.B.M RI 4672.
- [52] Beatty, R.L. (1994). *Engineering Mining Journal*, 6, 30 – 35.
- [53] Ibragimova, R.I., Mil'chenko, A.I. & Vorob'ev-Desyatovski, N.V. (2007). **Criteria for Choice of a Brand of Activated Carbon for Hydrometallurgical Recovery of Gold from Ore Pulps in Carbon-in-Leaching and Carbon-in-Pulp Processes.** *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80 (6), 891 – 903.
- [54] Marsden, J.O. & House, C.I. (2006) **The Chemistry of Gold Extraction.** *Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.*
- [55] Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. & Suhas (2009). **Low-Cost Adsorbents; Growing Approach to Wastewater Treatment – A Review.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 783 – 842.
- [56] Cooney, D.O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment.* Boca Raton, Lewis Publishers.
- [57] Crittenden, J. & Montgomery Watson Harza (2005). *Water treatment principles and design.* Hoboken, N.J.; J. Wiley.
- [58] Langmuir, I. (1918). **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361 – 1403.
- [59] Lagergren, S. (1898). **About the theory of so-called adsorption of soluble substances.** *Kungl. Sven. Vetenskapskada Handl.* 24, 1 – 39.
- [60] Ho, Y.S., Ng, D.H.L. (1998). **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood.** *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183 – 191.
- [61] Azizian, S. (2004). **Kinetic models of sorption: a theoretical analysis.** *Journal of Colloid and Interfaces Science*, 276, 47 – 52.
- [62] García-Reyes, R.B. (2009). **Biosorption of Chromium (III) by agro-waste materials: Characterization, sorption-desorption studies, mechanism, and adsorption kinetic experiments.** Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
- [63] Weber, W.J. & Morris, J.C. (1963). **Kinetic of adsorption on carbon from solution.** *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31 – 59.



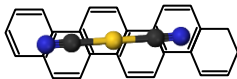
- [64] Velázquez-Jiménez, L.H. (2014). **Adsorption of inorganic priority pollutants in water by tailored lignocellulosic and carbonaceous adsorbents.** Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
- [65] Kwak, I.S., Yun, Y-S. (2010) **Recovery of zero-valent gold from cyanide solution by a combined method of biosorption and incineration.** *Bioresources Technology*, 101, 8587 – 8592.
- [66] Ok, Y.S. & Jeon, C. (2014). **Selective adsorption of the gold-cyanide complex from waste rinse water using Dowex 21K XLT resin.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (4), 1308 – 1312.
- [67] Pilsniak-Rabiega, M. & Trochimczuck, A.W. (2014). **Selective recovery of gold on functionalized resins.** *Hydrometallurgy*, 146, 111 – 118.
- [68] Fotoohi, B. & Mercier L. (2014). **Recovery of precious metals from ammoniacal thiosulfate solutions by hybrid mesoporous silica: 1-Factors affecting gold adsorption.** *Separation and Purification Technology*, 127, 84 – 96.
- [69] Fotoohi, B. & Mercier, L. (2015). **Some insights into the chemistry of gold adsorption by thiol and amine functionalized mesopores silica in simulated thiosulfate system.** *Hydrometallurgy*, 156, 28 – 39.
- [70] Ibragimova, R.I., Vorob'ev-Desyatovskii, N.V., Tikhomolova, K.P. & Ermilova, O.A. (2002). **Sorption of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ions from Cyanide Solutions with Activated Carbon Fiber.** *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75 (5), 720 – 723.
- [71] Syna, N. & Valix, M. (2003) **Assesing the potential of activated bagasse as gold adsorbent for gold-thiourea.** *Minerals Engineering*, 16 (6).
- [72] Soleimani, M. & Kaghazchi, T. (2008). **Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricots stones – An agricultural waste.** *Bioresource Technology*, 99 (13), 5374 – 5383.
- [73] Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso, F. *Activated Carbon.* Elsevier, 2006.
- [74] Gonzalez, J.F., S. Roman, C.M. Gonzalez-Garcia, J.M. Valente Nabais & A. Luis Ortiz. (2009). **Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 7474 – 7481.
- [75] Soleimani M., & Kaghazchi, T. (2014) **Low-Cost Adsorbents from Agricultural By Products Impregnated with Phosphoric Acid.** *Advanced Chemical Engineering Research*, 3, 34 – 41.
- [76] R.C. Bansal, J.B. Donnet & F. Stoeckli. **Active Carbon**, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [77] Prías Barragán, J.J., Rojas González, C.A., Echeverry Montoya, N.A., Fonthal, G., Ariza Calderón, H. (2011). **Identificación de las variables óptimas para la obtención de carbón activado a partir del precursor *Guadua Angustifolia Kunth*.** *Rev. Acad. Colom. Cienc*, 35 (135), 157 – 166.



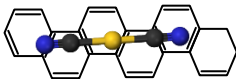
- [78] Velo-Gala, I., López-Peñalver, J.J., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J. (2014). **Surface modifications of activated carbon by gamma irradiation.** *Carbon*, 67, 236 – 249.
- [79] Yang, R.T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [80] Boehm HP. In: Eley DD, Pines H, Weisz PB, editors, *Advances in Catalysis*, Vol. 16, New York: Academic Press, 1966, pp. 179–274.
- [81] Radovic, L.R., Ume, J.I., and Scaroni, A.W. (1996). **Fundamentals of Adsorption.** (M.D. LeVan, ed.), Kluwer, Boston, p. 479.
- [82] Yin C. Y., Aroua, M.K., Daud, W.M.A.W. (2007). **Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions.** *Separation and Purification Technology*, 52, 403 – 415.
- [83] Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfao, J.J.M. (1999). **Modification of the surface chemistry of activated carbons.** *Carbon*, 37, 1379 – 1389.
- [84] Donnet JB. *Carbon* 1968;6:161
- [85] Chen, W., Cannon, F. S., Rangel-Mendez, J.R. (2005). **Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal I: Characterization of NH₃ thermally tailored GACs.** *Carbon*, 43, 573 – 580.
- [86] Chen, W., Cannon, F.S., Rangel-Mendez, J.R. (2005a). **Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. II: Perchlorate adsorption.** *Carbon*, 43, 581 – 590.
- [87] Stavropoulos G.G., Samaras P., Sakellariopoulos G.P. (2008). **Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption.** *Journal of Hazardous Materials*, 151, 414 – 421.
- [88] Hou, P., Cannon, F. S., Brown, N. R., Byrne, T., Gu, X., Nieto Delgado, C. (2013). **Granular activated carbon anchored with quaternary ammonium/epoxide-forming compounds to enhance perchlorate removal from groundwater.** *Carbon*, 53, 197-207.
- [89] Attia, A.A., Rashwan, W.E., Khedr, S.A. (2006). **Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment.** *Dyes Pigment*, 69, 128 – 136.
- [90] Chiang, H.L., Chiang, P.C., Huang, C.P. (2002) **Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene.** *Chemosphere*, 47, 267 – 275.
- [91] Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J. (2003). Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4 – dichlorophenoxyacetic acid and benazolin from water. *Journal of Colloid Interface Sci.*, in press.
- [92] Rangel-Mendez, J.R., Cannon, F.S. (2005). **Improved activated carbon by thermal treatment in methane and steam: physicochemical influences on MIB sorption capacity.** *Carbon*, 43, 467 – 479.



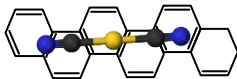
- [93] Yoo, J.W., Kim, S.J., Kim, T.Y., Cho, S.Y., Rho, S.G. (2005). Adsorption and desorption characteristics of maltooligosaccharide for the surface treated activated carbon. *Adsorption*, 11, 719 – 723.
- [94] Buah, W. K., & Williams, P. T. (2013). **Granular activated carbons from palm nut shells for gold di-cyanide adsorption.** *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* , 20 (2), 172 – 179.
- [95] Jia, Y.F., Steele, C.J., Hayward, I.P., Thomas, K.M. (1998). **Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons.** *Carbon*, 36 (9), 1299 – 1308.
- [96] Seke, M.D., Sandenbergh, R.F., Vegter, N.M. (2000). **Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide.** *Minerals Engineering*, 13 (5), 527 – 540.
- [97] Yalcin, M., Arol, A.I. (2002). **Gold cyanide adsorption characteristics of activated carbon of non-coconut shell origin.** *Hydrometallurgy*, 63, 201 – 206.
- [98] Papirer, E., Polania-Leon, A., Donnet, J-B. & Montagnon, P. (1995). **Fixation of potassium aurocyanide on active carbons.** *Carbon*, 33 (9), 1331 – 1337.
- [99] Klauber, C. (1991) *Langmuir* 7, 2153
- [100] Groszek, A.J., Partyka, S., Cot, D. (1991). **Heats of adsorption of gold chloride and cyanide complexes from aqueous solutions on graphitized carbon black and a coconut active carbon.** *Carbon*, 29 (7), 821 – 829.
- [101] Ramírez-Muñiz, K., Song, S., Berber-Mendoza, S., Tong, S. (2010). **Adsorption of the complex ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ onto sulfur-impregnated activated carbon in aqueous solutions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 602 – 606.
- [102] Adams, M.D., Fleming, C.A. (1988). **The Mechanism of Adsorption of Aurocyanide onto Activated Carbon.** *Metallurgical Transactions B*, 20B, 315 – 325.
- [103] Poinern, G.E.J., Senanayake, G., Shah, N., Thi-Le, X.N., Parkinson, G.M., Fawcett, D. (2011). **Adsorption of the aurocyanide, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ complex on granular activated carbons derived from macadmia nut shells – A preliminary study.** *Minerals Engineering*, 24, 1694 – 1702.
- [104] Van Deventer, J.S.J. & Van der Merwe P.F. (1993). **The reversibility of Adsorption of Gold Cyanide on Activated Carbon.** *Metallurgical Transactions Bulletin*, 24B, 433 – 440.
- [105] Davidson, R.J. (1974). *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 75, 67 – 76.
- [106] Cho, E.H., Pitt, C.H. (1979). **The Adsorption of Silver Cyanide on Activated Charcoal.** *Metallurgical Transactions B*, 10B, 159 – 164.
- [107] McDougall, G.J., Hancock, R.D., Nicol, M.J., Wellington, O.L., Cooperthwaite, R.G. (1980). *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 80 (9), 344 – 356.



- [108] Cook, R., Crathorne, E.A., Monhemius, A.J., Perry, D.L. (1989). **An XPS study of the adsorption of gold (I) cyanide by carbons.** *Hydrometallurgy*, 22 (1-2), 171 – 182.
- [109] Tsuchida N. & Muir D.M. (1986). *Metallurgical Transactions Bulletin*, 17 B, 529 – 533.
- [110] Ibrado, A.S., Fuerstenau, D.W. (1995). **Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy studies on the adsorption of gold cyanide on activated carbon.** *Minerals Engineering*, 8 (4-5), 441 – 458.
- [111] Klauber, C. (1988). *Surf. Sci.* 203, 118.
- [112] Jones W., Klauber C. & Linge H.G. (1988). Randol Conference on Gold and Silver, Perth Australia. Randol International, Golden, CO, 243 – 248.
- [113] Rangel-Mendez, J.R. (1997). **Adsorción y Difusión intraparticular de cadmio (II) en solución acuosa sobre carbón activado.** Facultad de Ciencias Químicas, pp. 129, San Luis Potosí.
- [114] Adams, M.D. (1993). **Influence of the surface chemistry and structure of activated carbon on the adsorption of aurocyanide.** *18th International Mineral Processing Congress, Sydney*, p. 1175.
- [115] Kongolo, K., Kinabo, C., Bahr, A. (1997). **Electrophoretic studies of the adsorption of gold and silver from aqueous cyanide solutions onto activated carbon.** *Hydrometallurgy*, 44, 191 – 202.
- [116] Kongolo, K., Mwema, M.D. (1998). **The extractive metallurgy of gold .** *Hyperfine Interactions*, 111, 281 – 289.
- [117] McDougall, G.J. (1991). **The physical nature and manufacture of activated carbon.** *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 91 (4), 109 – 120.
- [118] Ibrado, A.S., Fuerstenau, D.W. (1992). **Effect of the structure of carbon adsorbents on the adsorption of gold cyanide.** *Hydrometallurgy*, 30, 242 – 256.
- [119] Papirer, E., Polania-Leon, A., Donnet, J-B. & Montagnon, P. (1995). **Fixation of potassium aurocyanide on active carbons.** *Carbon*, 33 (9), 1331 – 1337.
- [120] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G. (2004). **Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption.** *Chemosphere*, 56, 493 – 501.
- [121] Leon y Leon, C.A. & Ravodic, L.R. (1994). Interfacial chemistry of carbon surfaces. In *Chemistry and Physics of Carbon*. (P.A Thrower, ed.). Dekker, New York, NY. Vol. 24.
- [122] Muir, D.M. (1982). **Recovery of gold from cyanide solutions using activated carbon: A review.** In : **Carbon in Pulp technology for the extraction of gold**, Aus. IMM, Melbourne, 7 – 22.
- [123] Pleysier, R., Dai, X., Wingate, C.J., Jeffrey, M.I. (2008). **Microtomography based identification of gold adsorption mechanisms, the measurements of activated**



- carbon activity, and the effect of frothers on gold adsorption.** *Miner. Eng.*, 21, 453 – 462.
- [124] Nicol, M.J., Fleming, C.A., Cromberge, G. (1984). **The adsorption of gold cyanide onto activated carbon 2. Application of the kinetic model to multistage adsorption circuits.** *J. South Afr. Inst. Min. Metall.*, 84, 50 – 54.
- [125] Kinoshita, K, *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, 1988.



Anexo I

Presentación de trabajos

Resumen en extenso

- 4th IWA-México Young Waters Professionals Conference 2015.
“Activated Carbon of Basic Character for the Recovery of Diluted Gold Solutions from Leachates Cyanide” Gasca-Torres, J.A. & Rangel-Mendez, J.R.

Presentación de cartel

- 6^o Simposio de Avances de Tesis del Posgrado en Ciencias Ambientales, Mayo de 2015. “Carbón Activado de Carácter Básico para Recuperar Oro de Lixiviados Cianurados” Gasca-Torres, J.A. & Rangel-Mendez, J.R.
- 4th IWA-México Young Waters Professionals Conference, Abril de 2015.
“Activated Carbon of Basic Character for the Recovery of Diluted Gold Solutions from Leachates Cyanide” Gasca-Torres, J.A. & Rangel-Mendez, J.R.

Anexo II

Mecanismo de reacción y anclaje propuesto por Hou et al., (2013) para compuestos de aminas cuaternarias.

